



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

FACULTAD DE CIENCIAS

“SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL  
OPTICA Y ELECTRICA DE PELICULAS DELGADAS  
DE TIOFENO DOPADAS CON ANION  $\text{ClO}_4^{-1}$ ”

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A :  
**JOEL BERNABE MUÑOZ GARCIA**



DIRECTOR DE TESIS DR. SEBASTIAN LOPEZ ROMERO

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno  
Muñoz  
Garcia  
Joel Bernabe  
0445510718969  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico  
Facultad de Ciencias  
Fisica  
079153621
2. Datos del tutor  
Dr  
Sebastian  
Lopez  
Romero
3. Datos del sinodal 1  
Dr  
Ramiro  
Garcia  
Garcia
4. Datos del sinodal 2  
M en C  
Augusto  
Cabrera  
Manuel
5. Datos del sinodal 3  
Dr  
Manuel  
Garcia  
Hipolito
6. Datos del sinodal 4  
Dr  
Jose  
Guzman  
Mendoza
7. Datos del trabajo escrito  
Sintesis y caracterizacion optica  
y electrica de peliculas delgadas  
de tiofeno dopadas con anion  $\text{ClO}_4^{-1}$   
43 p  
2006

## **Agradecimientos**

Al Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM. Por permitir los espacios y tiempos y las facilidades para la realización de ésta tesis.

De manera muy especial al Dr. Sebastián López Romero  
Primeramente el haber dirigido la tesis, así como la paciencia mostrada a lo largo de la misma. De igual manera al Dr. José Chávez Ramírez por las sugerencias acertadas durante éste trabajo.

También agradezco a las personas que son parte elemental en el aspecto técnico para éstos trabajos de investigación realizados en el Instituto de Materiales.

I.Q. Leticia Baños López en la espectroscopia de rayos-x  
Quim. Miguel Ángel Canceco Martínez en la Espectroscopia de Infrarrojo.  
Ing. Caín González Sánchez Por el apoyo técnico en cómputo.

Finalmente a los siguientes académicos por las sugerencias y comentarios aportados para la mejor presentación de la tesis.

Dr. Ramiro García García  
Dr. Manuel Hipólito  
Dr. José Guzmán  
M. en C. Augusto Cabrera

## **Dedicatoria**

Dedico este trabajo a las personas más especiales de mi vida, principalmente:

**A mis Padres: Joel y Elvira.**

Por enseñarme éste legado de esfuerzo y tenacidad para lograr objetivos en la vida.

**A mis Abuelos: Leocadio y Esperanza.**

Por su apoyo incondicional para seguir adelante.

**A mis Hermanos.**

Que me siguen dando fuerza, vitalidad y motivación para continuar.

**A mi Esposa Adela que es mi principal apoyo y mis hijos Gaby, Armando, Montserrat.**

Que también les pertenece este trabajo, por darme la confianza y el valor para la conclusión de ésta meta, así como su paciencia y esperanza.

**A Ernestina Lara.**

Quien me ha apoyado de todo corazón de manera incondicional en muchos aspectos de mi vida.

G r a c i a s

# ***INDICE***

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Fundamentos</b>	
1 Polímeros conjugados	3
1.1 Enlace $\sigma$	4
1.2 Enlace $\pi$	6
1.3 Espectroscopía de rayos-x	9
1.4 Espectroscopía de infrarrojo IR	12
1.5 Espectroscopía de ultravioleta-visible UV-Vis	15
1.6 Aislantes, semiconductores, metales	16
<b>Capítulo 2 Método de depósitos químicos en fase de vapor asistido por plasma (PECVD)</b>	
2.1 ¿Que es un Plasma?	19
2.2 Descripción de la técnica	24
2.3 Obtención de películas	25
2.4 Preparación de películas delgadas utilizando el método PECVD	26
2.5 Parámetros de depósito	27
2.6 Sistema de depósito PECVD	29
<b>Capítulo 3 Síntesis de películas delgadas de tiofeno-ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup></b>	
3.1 Desarrollo experimental	32
3.2 Polimerización por plasma de películas de tiofeno-ClO <sub>4</sub> <sup>-1</sup> por el método PECVD	33

## **Capítulo 4 Caracterización de las muestras**

3.1 Espectro de rayos-X	<b>34</b>
3.2 Espectro infrarrojo IR	<b>36</b>
3.3 Espectro UV-Vis	<b>38</b>
3.4 Conductividad eléctrica	<b>39</b>
<b>Conclusiones y trabajo a futuro</b>	<b>41</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>43</b>

# INTRODUCCIÓN

La química de los polímeros tiene una larga historia, al menos desde 1839, pero la estructura de los polímeros se comprendió realmente hasta finales del siglo XIX cuando el químico alemán Herman Staudinger descubrió sus largas cadenas moleculares.

Los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, que están constituidos en un gran porcentaje por grupos de átomos de hidrógeno y carbono.

Los polímeros conjugados combinan las propiedades eléctricas de un semiconductor con las propiedades mecánicas de un plástico. Pertenecen a la amplia clase de semiconductores orgánicos y pueden procesarse para crear finas películas uniformes como las que se requieren en múltiples aplicaciones [1,2,3,4,5,6]. Son un tipo de polímero orgánico en los cuales los estados electrónicos se han deslocalizado a lo largo de la cadena polimérica de forma similar a la cadena del benceno.

Un significativo avance experimental se inició cuando el poliacetileno, un aislador tradicional, pudo hacerse altamente conductor mediante exposición a agentes oxidantes o reductores, proceso referido como dopaje, por analogía al dopaje de semiconductores inorgánicos. Esto hizo posible controlar la conductividad eléctrica de este polímero desde un estado aislador a un estado conductor, lo cual ha guiado hacia la preparación de numerosos polímeros orgánicos conductores para aplicaciones tecnológicas. Entre estos polímeros se encuentran sistemas tales como polifenileno, polianilinas, polipirroles, politiofenos y últimamente, poliisotioaftenos.

Desde el punto de vista de medidas cuantitativas de la conductividad se construye una escala, comenzando con el cuarzo, diamante, silicio y germanio respectivamente para llegar a los metales (cobre, hierro, plata). La conductividad de los semiconductores poliméricos orgánicos se sitúa en el rango del silicio y germanio, y la de los conductores que corresponden a los metales.

Entre toda una gama de semiconductores orgánicos se encuentran los heterocíclicos, que han mostrado en su estado dopado altas conductividades.

Los politiofenos son una importante clase representativa de polímeros conjugados que forman los materiales más estables térmicamente y a temperatura ambiente que pueden ser usados como conductores eléctricos, dispositivos ópticos no-lineales, LED's poliméricos, transistores, electrocrómicos o pequeñas ventanas, fotorresistencias, recubrimientos antiestáticos, sensores, baterías, materiales con campo electromagnético, narices y músculos artificiales, celdas solares, electrodos, materiales absorbentes de microondas, nuevos tipos de dispositivos de memoria, nanoswitches, moduladores y válvulas ópticas, materiales para imágenes, interconectores electrónicos poliméricos, dispositivos nanoelectrónicos y ópticos [7,8]. Además se usan también para crear nuevos diseños y estrategias de desarrollo de nuevos politiofenos que han permitido aumentar el rendimiento de éstos dispositivos mencionados anteriormente. La habilidad del diseño molecular sirve para iniciar el entendimiento de cómo ganar control sobre la estructura, propiedades y funciones en politiofenos. Actualmente la síntesis de politiofenos es un tema crítico en el progreso de los nuevos materiales.



Además, derivados del politiofeno son material primario para obtener películas con una excelente conductividad, como es el caso del Poly(3)dodecyltiofeno dopado con Yodo, donde su conductividad es de  $\sigma = 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [9] .

La técnica utilizada para lograr la síntesis de películas de tiofeno dopadas con el anión perclorato  $\text{ClO}_4^{-1}$  es conocida como *depósito de vapores químicos asistido por plasmas (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés PECVD)*. Dicha técnica, que se describe en el capítulo 2, es versátil y sencilla, es posible abarcar grandes áreas al llevar a cabo el depósito de las películas, éstas resultan ser homogéneas y libres de porosidades, por éste método se pueden obtener polímeros de tiofeno en forma de película delgada y en volumen dependiendo de las condiciones de depósito, para películas tanto amorfas como cristalinas. La importancia de usar dicho anión ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ) es, porque es un dopante aceptor de electrones, y su virtud radica en ligarse con los oxigenos en forma de enlace covalente de manera coordinada por la ley de los octetos (entregan un electrón y a su vez lo comparten covalentemente).

El objetivo del presente trabajo fue la polimerización de politiofeno dopado con el anión  $\text{ClO}_4^{-1}$  mediante la técnica PECVD a partir del monómero de Tiofeno ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) así como su caracterización estructural, óptica y eléctrica en función de la potencia de depósito.

# CAPÍTULO 1

## 1. Polímeros conjugados

Los polímeros y oligómeros conjugados son una nueva clase de materiales orgánicos de largas cadenas de carbono que presentan enlaces simples y dobles alternados, también muestran una elevada deslocalización de los electrones  $\pi$  en su cadena principal. Esta característica les da propiedades eléctricas y ópticas inusuales [10, 11, 12, 13]. Los sistemas  $\pi$  conjugados combinan las propiedades de los materiales semiconductores cristalinos inorgánicos (germanio, silicio y galio), con la ventaja que tienen los plásticos de poder ser modelados y procesados para recubrir grandes superficies.

Compuestos heterocíclicos pentagonales con un solo hetero-átomo son el pirrol, furano y el tiofeno ver figura 1.



Figura 1.1 Fórmulas generales de pirroles, furanos y tiofenos

El tiofeno descubierto por Víctor Meyer en 1882 es un líquido con punto de ebullición de  $84.1^{\circ}\text{C}$  con olor a benceno, no miscible en agua, pero si con disolventes orgánicos. El tiofeno es un compuesto heterocíclico conjugado (son moléculas cíclicas que contienen al menos un átomo de azufre diferente al carbón en la estructura anular y enlaces dobles alternados con enlaces sencillos) de cinco miembros, que constituyen una parte importante de los compuestos orgánicos conocidos, y se extrae del alquitrán de carbón.

Una característica de los hidrocarburos aromáticos, es la coplanaridad del anillo, debida a la estructura electrónica de la molécula. Un factor común es un sistema conjugado  $\pi$ , el cual está formado por el traslape de los orbitales  $p_z$  del carbono y la alternancia de enlaces C-C sencillos y dobles del esqueleto del polímero. Esto da lugar a una brecha eléctrica relativamente pequeña ( $E_g = 1\text{ eV}$ ) que permite la aparición de propiedades metálicas o semiconductoras.

La figura 2 muestra el rango de conductividades eléctricas que pueden obtenerse en base a los polímeros conjugados.

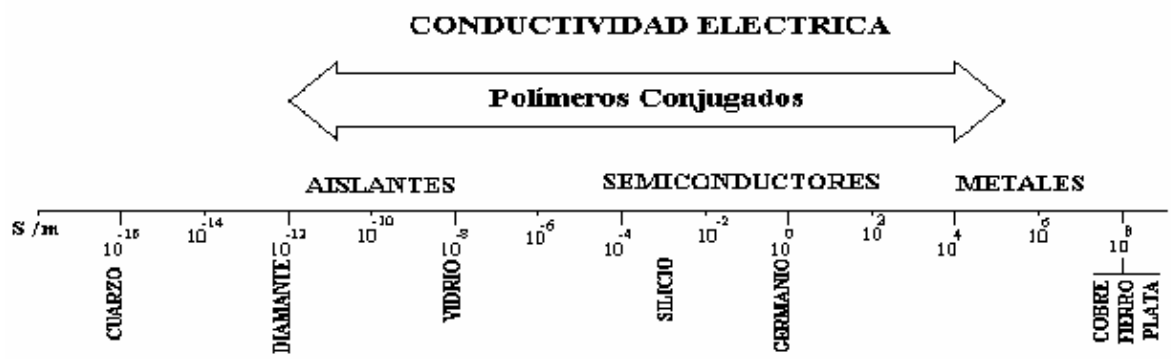


Figura 1.2 Intervalo de conductividad eléctrica de los polímeros conjugados

En la estructura del tiofeno intervienen dos tipos de enlaces, enlaces  $\sigma$  y enlaces  $\pi$  por lo que se estudiarán estos enlaces a continuación. Así mismo también algunos fundamentos teóricos de la espectroscopía de los Rayos-X, IR, UV-Vis y algunos conceptos de Estado Sólido.

## 1.1 Enlace C-C ó Enlace $\sigma$

El carbono forma con el hidrógeno una familia de compuestos orgánicos denominados alcanos. El primero  $\text{CH}_4$  (Metano), el segundo será el que posee dos átomos de carbono, etc. Ya sabemos que la configuración electrónica del átomo de carbono en estado basal es:

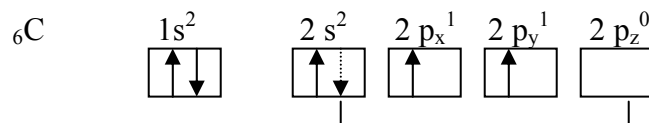


Figura 1.3 Estado basal del átomo de carbono

La unión entre dos átomos se forma con electrones que resuenan a lo largo del eje de unión. Estos electrones no permiten más que un corto número de enlaces, llamados de valencia, cuyos orbitales están en el plano de los enlaces de valencia. A este tipo de enlace se le conoce como enlace  $\sigma$ .

Al realizarse una promoción de un electrón  $2s$  del estado basal se lleva a cabo un reacomodo energético, formándose cuatro orbitales electrónicos ( $2sp^3$ ) parcialmente llenos, Considerando esta hibridación del átomo de carbono como  $sp^3$ , figura 4.

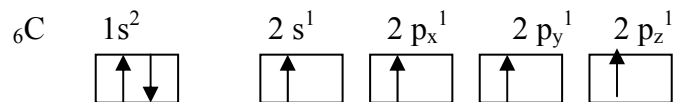
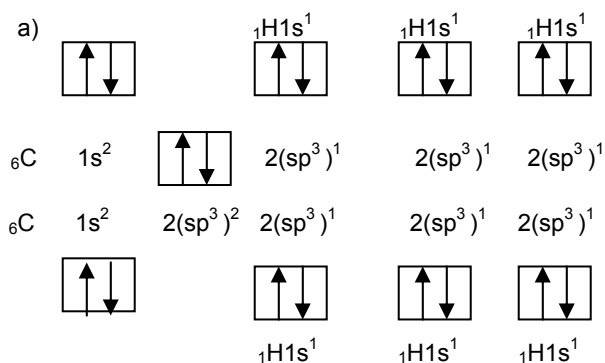


Figura 1.4 Hibridación del átomo de carbono

En el caso de que exista una cadena de dos carbonos tendría que haber un orbital de enlace C-C. Este orbital de enlace internuclear se lleva a cabo por la compartición de dos orbitales electrónicos  $2(sp^3)$  a lo largo del eje internuclear, y a esta unión entre dos átomos se le llama enlace sigma ( $\sigma$ ). Los otros tres orbitales electrónicos parcialmente llenos  $2(sp^3)$  de los dos átomos de carbono se compartirán con los orbitales a medio llenar ( $1s$ ) de los átomos de hidrógeno formándose la molécula del compuesto  $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$  (Etano) ver figura 5.



b)

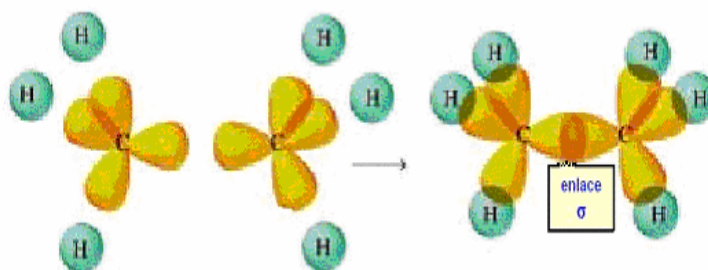


Figura 1.5 a) Configuración electrónica del etano y b) Formación del enlace  $\sigma$  del etano entre dos átomos de carbón

## 1.2 Enlace C=C ó Enlace $\pi$

Algunos átomos poseen electrones menos fuertemente ligados al núcleo y sus orbitales están en un plano perpendicular a los electrones  $\sigma$ . En la formación de una molécula pueden quedar localizados en forma de un par libre, o deslocalizados sobre una unión entre dos átomos, doblando así la unión de valencia. También pueden estar deslocalizados sobre más de dos átomos de la molécula, produciendo entre estos dos átomos enlaces que tienen carácter parcial del doble enlace. Los enlaces entre átomos de C-C que tienen una longitud intermedia entre simple y doble se llaman enlace  $\pi$ , formado por electrones móviles o deslocalizados.

Los alquenos son como una familia, formados por carbono e hidrógeno, y se caracterizan por tener en su cadena uno o más enlaces dobles entre C-C. Podemos imaginar que el átomo de carbono tendrá que sufrir otro tipo de hibridación de acuerdo al sistema basal. Ahora bien la hibridación del átomo de carbono se lleva a cabo promoviendo un electrón del orbital electrónico  $2p_y$  parcialmente lleno al orbital  $2p_z$  totalmente vacío; después se realiza una promoción más de un electrón del orbital electrónico  $2s$  al orbital que está totalmente vacío  $2p_y$  como puede verse en la figura 6

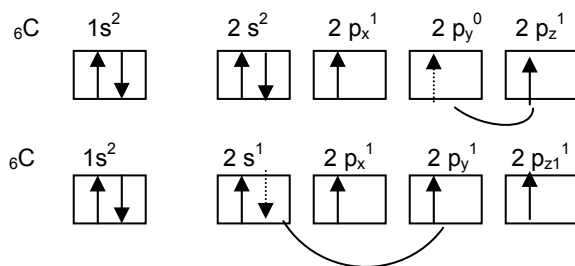


Figura 1.6 Doble hibridación del átomo de carbono

Una vez realizada esta promoción viene un reajuste energético hasta formar tres orbitales híbridos  $2(sp^2)$  quedando un orbital electrónico parcialmente lleno ver la figura 7

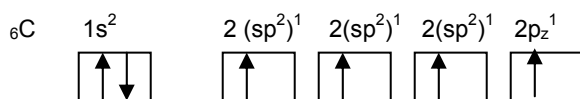


Figura 1.7 Estado Hibridado del carbono

El orbital electrónico de enlace internuclear entre los átomos de carbono se formará por la compartición de dos orbitales electrónicos híbridos parcialmente llenos  $2(sp^2)$ , y debido a que no existirá espacio internuclear para formar el otro orbital de enlace, lógicamente éste orbital se formará en el espacio colocado perpendicularmente al orbital de unión sigma ( $\sigma$ ), es decir, por la compartición de dos orbitales electrónicos puros  $2p_z$  correspondientes a los

átomos de carbono. Debido a que estos enlaces son formados por orbitales electrónicos puros se les llama enlaces pi ( $\pi$ ). El cual se encontrará en forma de embudo arriba y abajo del enlace  $\sigma$ . Los otros dos orbitales híbridos  $2(sp^2)$  de los dos átomos de carbono formarán dos orbitales de enlace internuclear con dos átomos de hidrógeno, los cuales poseen orbitales electrónicos parcialmente llenos ( $1s$ ) ver figura 8.

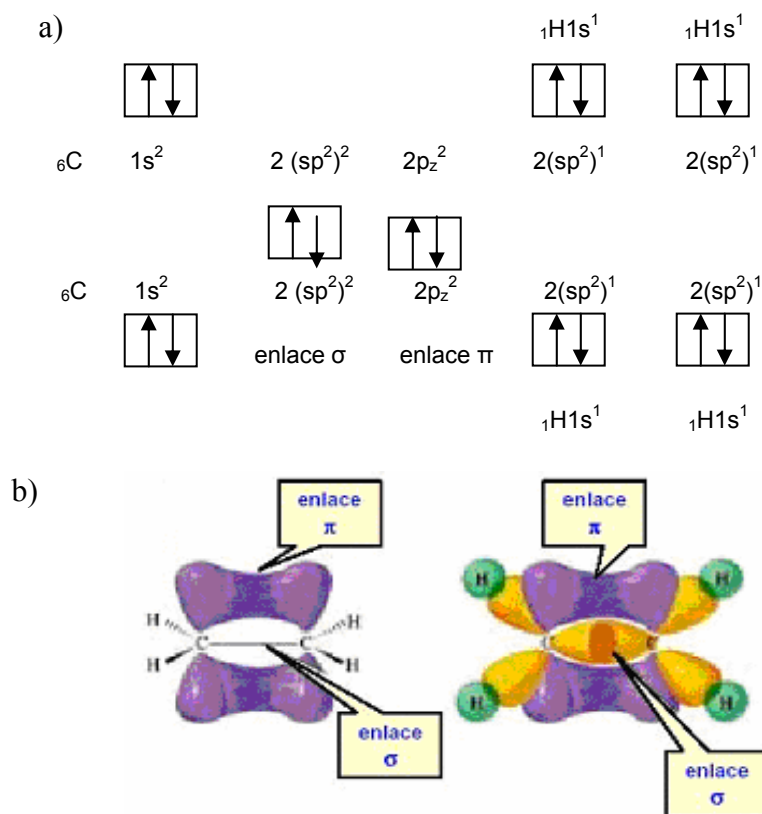


Figura 1.8 a) Configuración electrónica del eteno y b) Formación del enlace  $\pi$  del eteno entre dos átomos de carbón

La formación del enlace  $\pi$  implica que en la parte superior e inferior del eje internuclear se forme una nube. El par electrónico de enlace  $\pi$ , estará formado por ambas zonas, es decir, en ambas nubes el par electrónico se podrá encontrar en un instante dado. Esto dará como resultado que en la región espacio-energética negativa de enlace internuclear el par electrónico se encuentre deslocalizado. Por esta razón los compuestos orgánicos denominados alquenos serán más reactivos, químicamente hablando, que los compuestos alcánicos correspondientes; en otras palabras, el orbital electrónico de unión internuclear C-C, en el caso del etileno, es la parte más reactiva de la molécula.

Sobre cada átomo de carbono queda un orbital  $2p$ , que consta de dos lóbulos a los que se les asigna el signo + y el signo -. Estos signos no representan cargas sino el signo algebraico de la función de onda en las dos regiones o lóbulos que constituyen el orbital atómico  $p$ . El traslape lateral de dos orbitales atómicos  $p$  origina dos orbitales moleculares, uno de carácter enlazante ( $\pi$ ) y uno de carácter antienlazante ( $\pi^*$ ). Para que los orbitales  $2p$  se puedan traslapar en la molécula de etileno se tienen que orientar paralelamente entre sí y perpendicularmente a la estructura de los enlaces  $\sigma$ . Para que esto ocurra, la estructura de los enlaces  $\sigma$  tiene que ser coplanar: los seis núcleos atómicos implicados en el enlace de la molécula de etileno tienen que estar situados en el mismo plano. En este caso, los dos orbitales  $p$  se sitúan paralelamente y están lo suficientemente cerca para poderse traslapar. El traslape puede tener lugar de dos formas diferentes como lo muestra la figura 9.

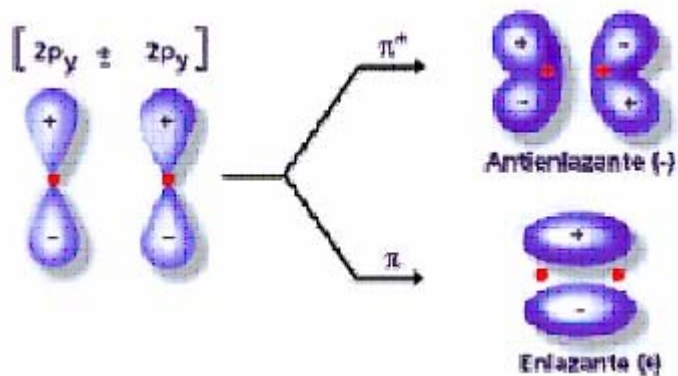


Figura 1.9 traslape enlazante y antienlazante

- a) Si los dos orbitales  $2p$  que se traslapan están en fase se forma el orbital molecular enlazante  $\pi$ .
- b) Si los dos orbitales  $2p$  que se traslapan no están en fase se forma el orbital molecular antienlazante  $\pi^*$ .

En el estado fundamental de un alqueno, los dos electrones que forman el enlace  $\pi$  entre los átomos de carbono se sitúan en el orbital molecular enlazante  $\pi$

Para que un polímero conjugado sea conductor, es necesario que sus propiedades eléctricas sean determinadas por su estructura electrónica. Al igual que en los metales, los orbitales en los átomos se sobreponen con los equivalentes de sus átomos vecinos formando orbitales moleculares, a diferencia de los metales en los que los orbitales se sobreponen en todas direcciones, en los polímeros conjugados los orbitales se sobreponen debido a la estructura molecular del polímero, esto hace que en la mayoría de los casos sean semiconductores sólo en la dirección de la cadena.

Los polímeros conjugados son semiconductores debido a que sus electrones- $\pi$  se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones la cual presenta un traslape de orbitales  $p_z$ .

Si en una cadena conjugada se presentan elementos aromáticos la deslocalización continúa a través de ellos, debido a que también presentan una deslocalización llamada resonancia.

Los electrones- $\pi$  restringen los grados de libertad de la molécula de igual manera que lo haría un enlace  $\pi$  entre dos átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (este tipo de enlace restringe la rotación), a consecuencia de esta restricción los sistemas conjugados  $\pi$  resultan ser moléculas planas.

### 1.3 Espectroscopía de rayos-X

Para estudiar y obtener información acerca de la estructura cristalina de nuestra muestra mediante la difracción de rayos-X. El patrón de difracción depende de la estructura cristalina y la longitud de onda de los rayos utilizados [14].

Para la obtención de los rayos-X se emplean tubos específicos, dotados con partes esenciales, como un cátodo, un ánodo, un sistema de refrigeración y ventanas de salida. Los electrones una vez emitidos por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial de algunas decenas de Kilovolts. En el ánodo, los rayos-X se generan por el frenado de los electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el “blanco”. El primer proceso da lugar a un espectro continuo; el segundo genera líneas afiladas ubicadas en longitudes de onda bien definidas, o sea el llamado espectro discreto (o característico). De manera telegráfica, la generación del espectro discreto es como sigue. El nivel energético de un electrón K que ha sido expulsado (por el haz proveniente del cátodo) debe ser llenado con otro electrón de L o de M. Al suceder este llenado de la capa K el átomo pierde energía, la cual es emitida al exterior. En caso de que el electrón que cae en K sea uno del nivel L, La radiación emitida se llamará  $K\alpha$ . Si el electrón es de M, entonces tendremos radiación  $K\beta$  y así sucesivamente.

Los rayos-X, son radiaciones electromagnéticas con longitud de onda del orden de las distancias interatómicas en los sólidos. La conclusión de que los rayos-X eran rayos de luz de longitud de onda muy pequeña y el entendimiento de que un cristal consiste en una disposición regular de planos de átomos llevaron a Max Von Laue en 1912 a sugerir que el cristal debería comportarse como una rejilla de difracción para los rayos-X si la longitud de onda fuera comparable al espaciamiento en el cristal. Esta idea fue confirmada experimentalmente casi de inmediato por Friederich y Camping. Al patrón de difracción producido en un cristal en una capa fotográfica al aplicarle rayos-X se le denomina patrón de Laue.

A continuación se establece la relación para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre si y produzcan un punto. La Figura 10 muestra un conjunto de planos en un cristal con una distancia interplanar  $d$ .



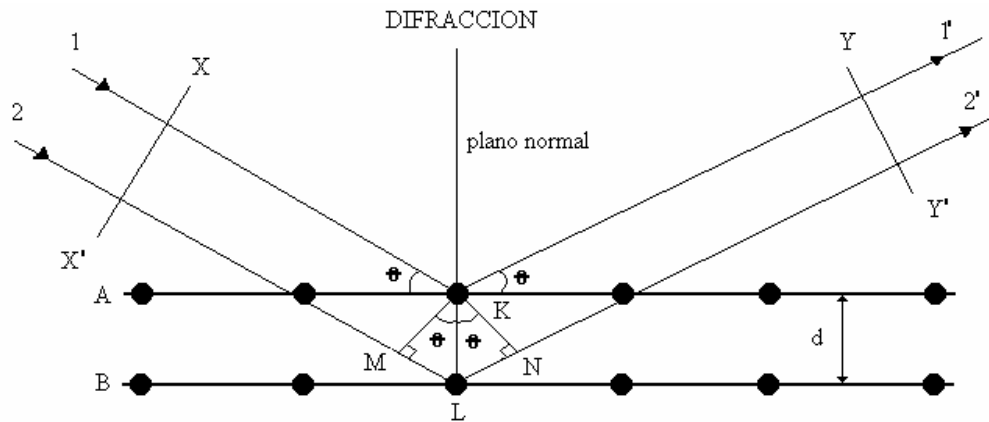


Figura 1.10 Patrón de difracción, Ley de Bragg

El ángulo entre los planos y la dirección del haz, es el ángulo de reflexión  $\theta$ . El rayo 1 es reflejado por el primer plano para obtener  $1'$ , de manera similar el rayo 2 es reflejado por el segundo plano para obtener  $2'$ . Dado que  $1'$  y  $2'$  interfieren constructivamente, entonces deben tener igual fase, lo cual se cumpliría si la diferencia de camino óptico recorrida por  $1'$  y  $2'$  es igual a un número de longitudes de onda del rayo como se deduce en la geometría de la figura, la distancia adicional es  $2x$  por lo cual  $2x = n\lambda$ , donde  $n \in \mathbb{N}$ , pero  $x = d \sin \theta$ , por lo cual obtenemos finalmente  $2d \sin \theta = n\lambda$ , donde  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Esta es la ley fundamental en cristalografía de rayos-X ó la ley de Bragg. Esto explica el patrón de puntos de Laue característicos de la difracción de rayos-X, cada punto es producido por cierto conjunto de planos que cumplen ésta condición.

Como los conjuntos de planos similares están colocados dentro del cristal de acuerdo con la simetría de éste, la distribución de los puntos en el patrón de Laue tiene un cierto grado, la simetría del cristal.

El espectrómetro de rayos-X consta realmente de dos instrumentos:

1. Un instrumento para medir el espectro del rayo por medio de un cristal de estructura conocida.
2. Un instrumento para estudiar los materiales cristalinos y amorfos en el cual los rayos-X (con longitud de onda conocida) son difractados.

El termino espectrómetro es usado para describir ambos instrumentos, pero mas propiamente este debe aplicarse solo al primer instrumento. Al segundo instrumento es más adecuado llamarle un difractómetro de acuerdo a la figura 11.

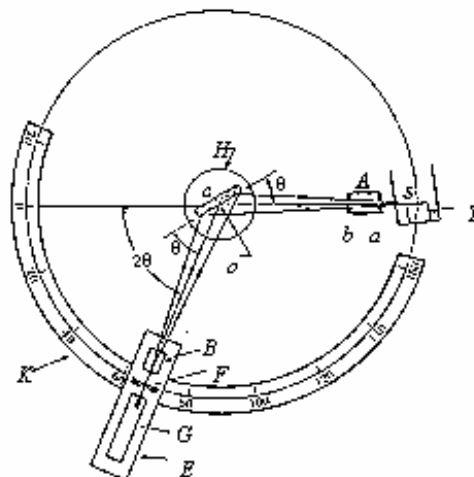


Figura 1.11 Difractor de rayos-x (esquema).

La muestra C se coloca en el soporte en forma de plato H, el cual puede girar sobre un eje O perpendicularmente al plano del esquema. La fuente de rayos-X es S, la línea focal del blanco es T del tubo de rayos-X. S es también normal al plano del esquema y por lo tanto paralelo al eje O del difractor. Los rayos-X divergen de esta fuente y son difractados por la muestra para formar un rayo convergente difractado, el cual llega al foco F, luego entra al contador G. A y B definen y coliman los rayos de incidencia y los difractados.

Los detectores y el contador son soportados por el transportador E, el cual puede girar sobre el eje O del cual se lee la posición angular  $2\theta$  sobre una escala graduada K. El soporte E y H son mecánicamente acoplados, así que una rotación de el contador a través de  $2x$  grados es automáticamente acompañada por una rotación de la muestra a través  $x$  grados. Este acoplamiento asegura que los ángulos de incidencia y reflexión de la muestra siempre sean iguales uno al otro e igual a la mitad del ángulo total de difracción, este arreglo es necesario para preservar las condiciones del foco. El contador debe moverse a una velocidad angular constante del eje del difractor incrementando el valor en  $2\theta$  (iniciando en  $2\theta = 0^\circ$ ). El resultado es una gráfica, la cual da un registro de cuentas por segundo (proporcional a la intensidad difractada) vs el ángulo de difracción  $2\theta$  [15].

Así al graficar la intensidad reflejada de los rayos-X contra el ángulo, en este caso  $2\theta$ , en un material cristalino, se observan valores con picos bien definidos a ciertos ángulos de reflexión. Estos valores dependen de la longitud de onda de los rayos-X y de las constantes de la red del cristal.

Por otro lado, si el material es amorfo ya no dará un aserie de picos bien definidos a ciertos valores del ángulo  $2\theta$ , sino que obtendremos una gráfica en la cual se aprecia un valor máximo de la intensidad reflejada, pero el ancho de esta grafica es muy grande comparado con el ancho tan pequeño de los picos de un materia cristalino.

La ventaja de utilizar los rayos-X en lugar de los haces, como por ejemplo electrones y neutrones, esta en que un haz de fotones produce menos daño y menos carga eléctrica que un haz de electrones.

## 1.4 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja ha llegado a ser una técnica importante para la determinación de la estructura molecular [16]. Una molécula no es una estructura rígida, sino que, a la temperatura ordinaria, los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre  $0.01$  a  $0.1 \text{ \AA}$ , y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de  $10^{12}$  a  $10^{14} \text{ Hz}$ . La absorción de energía infrarroja ( $\lambda = 2.5 - 20 \text{ \mu m}$ ) ( $\nu = 400 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ) se debe a un incremento en la energía vibracional ( $E_v$ ) de una molécula, y considerando que las vibraciones están cuantizadas y sólo son posibles determinados cambios de niveles de energía, expresados por

$$E (\text{vibracional}) = \frac{1}{2}h\nu$$

La diferencia entre dos niveles vibracionales es  $\Delta E_v = h\nu$  donde  $\nu$  es la frecuencia vibracional de enlace.

Por lo anterior se comprende que los niveles de energía sean desiguales. Que las transiciones entre el segundo estado excitado u otros más altos originen las bandas de primer sobretono, segundo sobretono, etc., a frecuencias dobles, triples, etc., de la frecuencia fundamental aunque su intensidad disminuye a  $1/10$ ,  $1/100$ , etc. La interacción entre vibraciones moleculares origina bandas de combinación que resultan de la absorción de una radiación con frecuencia igual a la suma de dos frecuencias fundamentales.

Las bandas de vibración fundamental pueden originarse por estiramiento (tensión) de los enlaces o por flexión

Al iluminar un conjunto de moléculas con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción por las moléculas de la energía de la radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda o del número de ondas de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama un espectro infrarrojo, íntimamente relacionado, con las vibraciones moleculares. La región del espectro en que aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción; la frecuencia o número de ondas del pico de máxima absorción, llamada frecuencia de la banda, así como la intensidad o porcentaje de absorción, son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

Las moléculas poli-atómicas pueden exhibir más de una banda de absorción por vibración fundamental, y el número de estas bandas depende del número de los grados de libertad que puede tener una molécula, aunque cada grado de libertad de una molécula debe corresponder a una vibración fundamental y éstas sólo aparecen en el infrarrojo si:

- Hay un cambio en el momento bipolar de la molécula durante la vibración.
- La banda no tiene la misma frecuencia que alguna otra vibración fundamental.
- La absorción de energía ocurre en la región infrarroja.
- La banda de absorción tiene la intensidad necesaria para ser observada

La interpretación de los rayos permite identificar las bandas de absorción originadas por los diferentes grupos funcionales. Primero se localizan las bandas de estiramiento, observando su intensidad y después de las de flexión que las confirman. Conviene determinar si se trata

de un hidrocarburo o de otro tipo de compuesto, si hay insaturaciones, si hay anillos aromáticos, en estos últimos si el anillo es monosustituido, disustituido, etc. En los dobles enlaces se averigua su grado de sustitución, si son cis ( *Z* ) o trans ( *E* ) etc.

Los espectrofotómetros para infrarrojo se emplean:

- Con fines de identificación, ya que el espectro infrarrojo de un compuesto o sustancia es característico e individual y no puede ser duplicado por otro compuesto.
- En el reconocimiento de la presencia o ausencia de enlaces químicos específicos (carbón–hidrogeno, carbón-nitrógeno), enlaces dobles, triples o grupos atómicos (metilo, carbonilo)
- En el análisis cualitativo de mezclas exceptuando aquellas en las que existe una fuerte interacción intermolecular
- Análisis cuantitativo de mezclas cuando los componentes individuales son conocidos.
- La determinación de las velocidades de reacción y de las constantes termodinámicas de las sustancias analizadas.
- En el análisis y control de procesos químicos, para los cuales se emplean espectrofotómetros pequeños, que operan a una frecuencia o longitud de onda determinada, Estos se montan en algún punto de la línea de producción, registrando la concentración de los componentes en función del tiempo.  
La corriente eléctrica producida en el espectrofotómetro puede utilizarse para el control automático del proceso

El espectrofotómetro, cuya misión es proporcionar el espectro de absorción de una muestra, lo que se consigue por la irradiación de ésta con luz infrarroja de sucesivas frecuencias y la medida simultánea de la intensidad de la radiación transmitida. Un espectrómetro consta de tres partes fundamentales:

1. Fuente emisora de radiación infrarroja continua.
2. Sistema dispersivo, que separa la radiación según su longitud de onda y proporciona estrechos haces, casi monocromáticos, a frecuencias perfectamente conocidas; y finalmente un
3. Detector, que mide con precisión la intensidad de cada uno de estos haces de radiación infrarroja, transformándola por lo general en una señal eléctrica, que amplificada convenientemente, pasa a un registro gráfico, que dibuja el espectro.

La configuración óptica básica para la instrumentación de UV-Vis e IR es mostrada en la siguiente Figura 12.

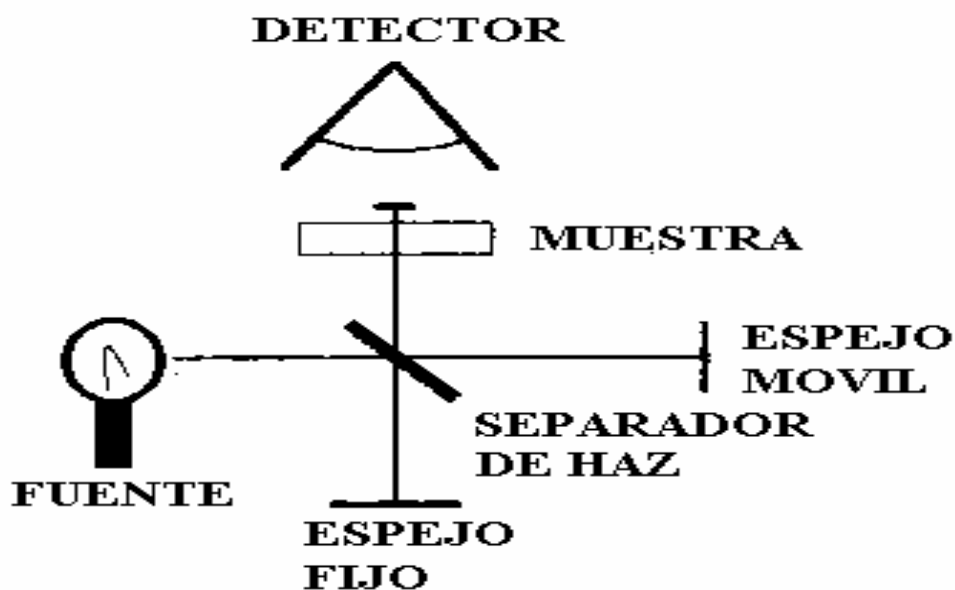


Figura 1.12 Espectrómetro para IR

El diseño puede ser configurado como espectrómetro de haz sencillo o doble, como se muestra en la figura 13

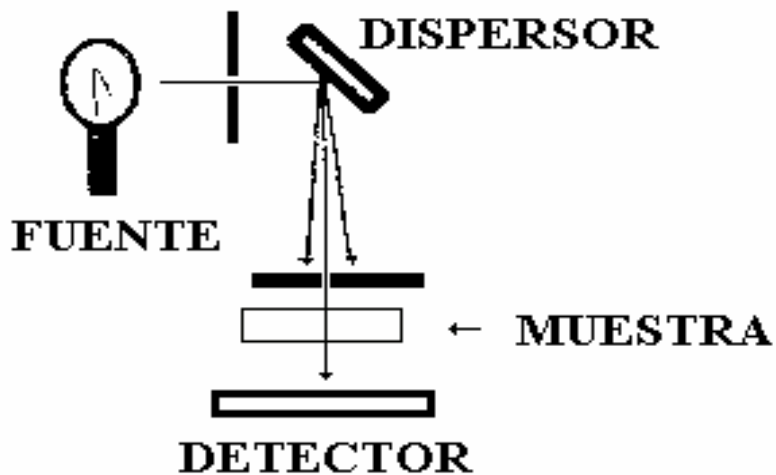


Figura 1.13 Espectrómetro de haz sencillo para IR

Fuentes detectores, materiales para ventana y preparación de muestras para espectroscopía UV-Vis e IR se pueden consultar en algunos Handbook [17].

## 1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectrómetros (la configuración óptica es la misma que en el infrarrojo Fig. 1.13) ultravioleta de uso común miden la absorción de luz en la región visible y ultravioleta-cercano, es decir en el rango de  $\lambda = 190$  a  $900$  nm. Esta luz es de frecuencia más elevada (y de mayor energía) que la infrarroja, cuando es absorbida por una molécula, naturalmente, produce cambios que requieren más energía; es decir cambios en estados electrónicos [18].

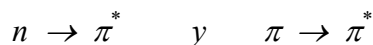
Los grupos atómicos que absorben la energía radiante se llaman cromóforos (de cromos, color y pheros, llevar) cuando en espectroscopía ultravioleta (UV) y UV-Vis se mencionan grupos cromóforos se trata de los sistemas con orbitales moleculares  $\pi$  que excitan a  $\pi^*$  (pi a pi antienlazante), como en  $C = C$ ,  $C = O$ ,  $-C = -C$ ,  $-C = N$ .

Los cromóforos que tiene átomos de pares solitarios y orbitales  $\pi$  originan transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  (ene a pi antienlazante), aunque la probabilidad de que ocurran las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  es mucho menor que las de  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La probabilidad de que ocurra una transición electrónica de la absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  siempre es 10 ó 100 más intensa que las absorciones  $n \rightarrow \pi^*$ .

En los sistemas conjugados, como  $C = C - C = C$  los orbitales  $\pi$  de cada doble enlace interaccionan formando orbitales enlazantes y antienlazantes.

En una transición a un nivel electrónico más alto, una molécula puede ir desde cualquiera de varios subniveles (correspondientes a diversos estados vibracionales y rotacionales) hacia cualquiera de varios otros subniveles, el resultado son bandas de absorción ultravioleta anchas. Mientras que en un espectro infrarrojo muestra muchos picos muy marcados, uno ultravioleta típico indica unas pocas bandas anchas. Tal espectro puede describirse convenientemente en función de la posición del máximo de la banda ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) y de la intensidad de tal absorción ( $\epsilon_{\text{máx.}}$  el coeficiente de extinción).

Cuando decimos que una molécula es elevada a un nivel electrónico superior, queremos indicar que se ha cambiado un electrón de un orbital a otro de energía mayor. Este electrón puede ser uno  $\sigma$  ó uno  $\pi$ , ó uno  $n$  (un electrón no enlazante, es decir, uno de un par no compartido). Un electrón  $\sigma$  está sujetado firmemente, por lo que se necesita una buena cantidad de energía para excitarlo. Energía correspondiente a luz ultravioleta de onda corta, fuera del rango del espectrómetro usual, luz del ultravioleta lejano. Las excitaciones que aparecen en el espectro ultravioleta cercano, corresponden principalmente a los electrones  $n$  y  $\pi$ , mucho más sueltos, y de éstos sólo alcanzan a manifestarse los saltos a los estados excitados más bajos o sea los más estables.



La mayoría de los componentes orgánicos como: Alcoholes, Éteres, Alquenos, Acetilenos son transparentes en las regiones UV-Vis. En algunos casos, tipos específicos de materiales orgánicos absorben la radiación ultravioleta como: Thioles, Ácidos Carboxílicos, Amidas y Tiofenos.

En los sistemas aromáticos, los de cinco miembros, como el furano, pirol y tiofeno y sus derivados poseen dos bandas en el UV, una muy intensa ( $\epsilon=3000-1000$ ) a ( $\lambda=200-30$  nm)

y otra ( $\epsilon=10-300$ ) entre ( $\lambda=240-270$  nm) los cuales contienen electrones  $\pi$ , absorben fuertemente en el ultravioleta en particular el tiofeno lo hace en 232 nm.

Para terminar el capítulo de fundamentos, consideramos conveniente agregar la sección del concepto de materiales aislantes, semiconductores y metales. Esto debido a que en la polimerización del politiofeno, sus derivados y con dopaje, una de sus propiedades electrónicas se ha cubierto de aislantes a metales..

## 1.6. Aislantes, semiconductores y metales

Para describir las propiedades eléctricas de los materiales hacemos uso del concepto de la teoría bandas de energía. La cual tiene su justificación en la teoría cuántica de sólidos [19].

**Conductores:** Son materiales que tienen su última banda parcialmente llena ocupada por electrones (banda de conducción). Los niveles de energía vacíos dentro de una banda son importantes para la conducción, debido a que permiten que un electrón pase a un nivel de energía superior con un pequeño incremento en la temperatura, esto no sería posible si la banda de energía estuviera completamente llena y una brecha de energía prohibida superpuesta estuviera presente. La conductividad en un material conductor se debe a la elevada concentración de electrones en la banda de conducción, lo cual puede interpretarse como un gas de electrones que está presente en esta banda el cual da a los metales la característica de ser buenos conductores de corriente eléctrica.

**Semiconductores y Aislantes:** Estos materiales a  $T = 0^{\circ}K$  tienen su última banda (de valencia) completamente llena ocupada por electrones mientras que la banda de conducción esta completamente vacía y la mínima separación entre ambas bandas, llamada brecha prohibida y denotada por  $E_g$ , determina si el material es un semiconductor o un aislante.

Un aislante es un material que tiene una brecha de energía prohibida muy grande, tal que los electrones están atrapados en la banda de valencia. En un semiconductor la banda de energía prohibida es tal que a una  $T = 300^{\circ}K$ , debido a las vibraciones térmicas de la red, un número razonable de electrones de la banda de valencia pueden adquirir energía suficiente para pasar a la banda de conducción y convertirse en portadores de cargas móviles. Las vacantes que dejan los electrones en la banda de valencia al pasar éstos a la banda de conducción se conocen como huecos los cuales pueden iniciar un proceso de conducción, debido a que los electrones que se encuentran en estados profundos de la banda de valencia pueden ocupar estos huecos, dejando tras de si nuevos huecos, que sirven para el proceso de conducción figura 14.

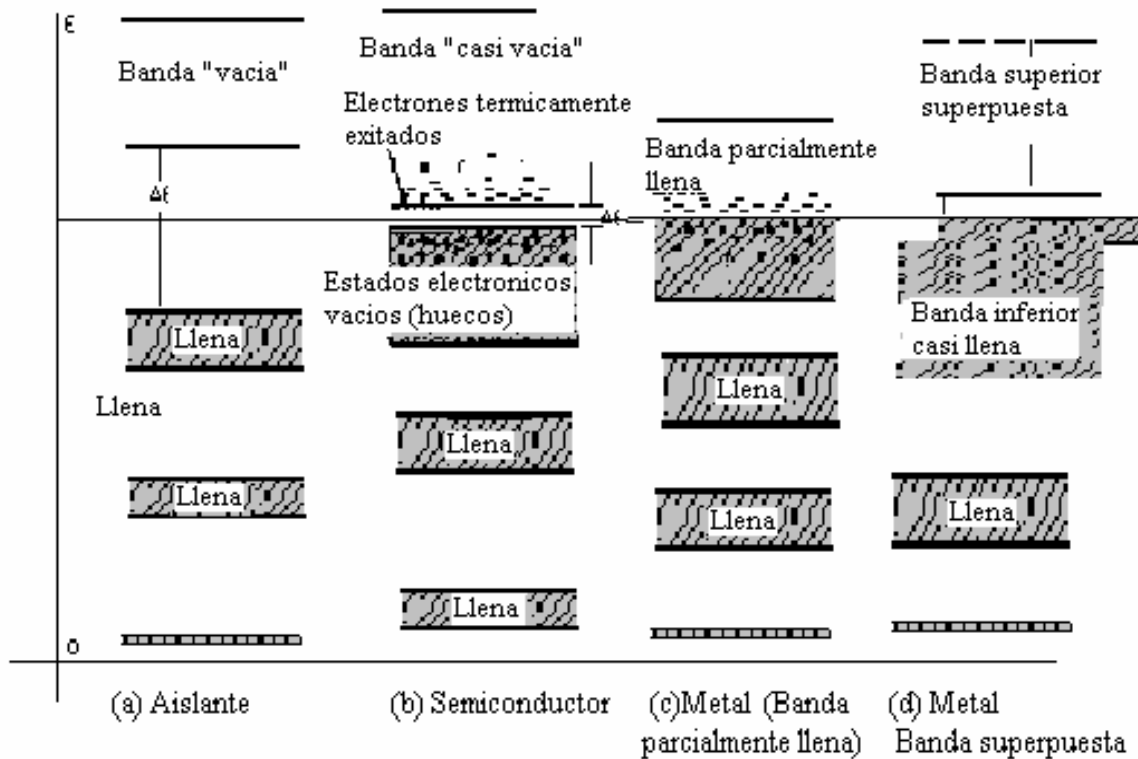


Figura 1.14 Diagrama de bandas de energía de (a) un aislante, (b) un semiconductor, (c) un conductor metálico (banda parcialmente llena), (d) un conductor metálico (bandas superpuestas).

En un material semiconductor a temperatura ambiente tanto los electrones de conducción (portadores de carga positivo) como los huecos que se forman en la banda de valencia, al pasar estos electrones a la banda de conducción contribuyen a la conductividad, la cual dependerá de la movilidad de los electrones ( $\mu_N$ ) y huecos ( $\mu_p$ ) respectivamente y la concentración de electrones ( $n_N$ ) y huecos ( $n_p$ ) por unidad de volumen en cada una de las bandas. Por lo tanto la conductividad total en una dirección en el semiconductor esta dada por:

$$\sigma = n_N q u_N + n_p q u_p.$$

Si el semiconductor es intrínseco, donde el salto de un electrón a la banda de conducción deja tras de si un hueco, la relación de electrones a hueco es uno a uno, es decir, que por cada electrón se produce un hueco, por tanto  $n_q = n_p$ , lo cual simplifica la ecuación para la conductividad, pero si el semiconductor es extrínseco, es decir ha sido contaminado  $n_n = n_p$ .

Como consecuencia de que la concentración de portadores en las bandas de un semiconductor intrínseco crece exponencialmente con la temperatura se encuentra que su conductividad se incrementa exponencialmente al incrementar la temperatura y su expresión es:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/Kt)$$



Donde  $\Delta E$  es la energía de activación y su valor está relacionado con la  $E_g$  del semiconductor por la relación  $\Delta E = E_g / 2$ . Así la ecuación permite determinar  $E_g$  ya que una gráfica de  $\ln \sigma$  contra  $1/Kt$  será una línea recta con pendiente  $- E_g / 2$ .

Para el caso de un semiconductor extrínseco, es decir, contaminado, se observa el mismo comportamiento exponencial, sin embargo la constante  $\Delta E$  tiene dos valores diferentes, dependiendo de la temperatura se puede demostrar que para un semiconductor extrínseco a temperaturas altas el valor de  $\Delta E$  es el mismo que para el semiconductor intrínseco.

## CAPITULO 2

### Método de depósitos químicos en fase de vapor asistido por plasma (PECVD)

#### 2.1 ¿Qué es un plasma?

Un plasma se puede definir como un gas parcialmente ionizado que contiene igual concentración de especies cargadas positivamente y negativamente (en su mayoría iones y electrones respectivamente) y concentraciones diferentes de especies en su estado base y en estados excitados. Este gas parcial o totalmente ionizado se puede generar al someter gas a muy altas temperaturas y fuertes campos eléctricos o magnéticos [20].

Una de las principales condiciones para la existencia de un plasma, es la necesidad de liberar electrones que se encuentren ligados al átomo y el requisito esencial es que el electrón adquiera normalmente energía suficiente para escapar del campo de fuerzas del átomo y esta energía proviene de colisiones.

Un gas parcialmente ionizado puede ser afectado por campos eléctricos y magnéticos aplicados externamente y puede conducir corrientes eléctricas, los iones y electrones sirven como portadores de carga positiva o negativa. La presencia de efectos colectivos debido a los campos coulombianos electrostáticos constituyen la principal característica de un plasma. Una medición cuantitativa se puede obtener por las características asociadas a los plasmas y la constituye:

#### A. El blindaje de Debye.

Es una característica fundamental del comportamiento de un plasma que consiste en su habilidad para blindarse de potenciales eléctricos que son aplicados a él. Eso significa que si un plasma se somete deliberadamente a un campo eléctrico externo, las densidades de carga espacial se ajustaran de modo que la mayor parte del plasma se blinde del campo. La distancia o longitud de blindaje de Debye se define como.

$$D_D = \left( \frac{\epsilon_0 kT}{2N_0 e^2} \right)^{1/2},$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta en grados Kelvin,  $e$  la carga electrónica,  $N_0$  el número de cargas por unidad de volumen y  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío. Notamos que si la densidad electrónica  $N_0$  se incrementa,  $D_D$  decrece, como se esperaría, ya que cada capa de plasma contendría más electrones.

Podemos entonces resumir que un plasma se caracteriza por la tendencia de éste a permanecer eléctricamente neutro, es decir, su tendencia a equilibrar la carga espacial positiva y negativa en cada elemento de volumen macroscópico. Así, un ligero desequilibrio en las densidades de carga espacial darán origen a fuerzas electrostáticas intensas, que actúan en el sentido de restaurar la neutralidad.

## **B. Temperatura en el plasma**

Como una observación interesante notamos que un plasma puede estar fuera de equilibrio, es decir, tener varias temperaturas al mismo tiempo. Por ejemplo, los iones y electrones en un plasma generados por la aplicación de un campo eléctrico tienen distribuciones de energías diferentes con diferentes temperaturas  $T_i$  y  $T_f$  respectivamente.

Esto se debe fundamentalmente a que la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones, y por ser muy ligeros ganan más energía cinética que los iones bajo la acción del campo eléctrico. Por la misma razón los electrones transfieren muy poca energía cinética a los iones. Por lo tanto cada especie puede estar en su equilibrio térmico con  $T_f \gg T_i$  y el plasma no pueden en un tiempo lo suficientemente prolongado igualar ambas temperaturas. Debido a la baja capacidad calorífica de los electrones, a este tipo de plasma fuera de equilibrio con  $T_f \gg T_i$  se le llama plasma frío, el cual se caracteriza por el hecho de que los electrones son más energéticos que las especies neutras e iones, lo cual provoca que no exista un equilibrio termodinámico local.

## **C. Descargas luminosas fuera del equilibrio**

Los plasmas que se utilizan en el proceso de PECVD se llaman descargas luminosas y son plasmas fuera del equilibrio, o sea “plasmas fríos” y se caracterizan por tener temperaturas electrónicas entre 1 a 10 eV. Mientras que las temperaturas del gas son solo del orden de centésimas de eV. Otra característica de las descargas luminosas, es que, presentan emisión de luz de un color típico al generarse, dicho color dependerá de los componentes del gas utilizado, por ejemplo, una descarga luminosa del Metano ( $\text{CH}_4$ ), presentan un color azul fuerte, como el color de la flama en una estufa.

## **D. Generación de una descarga luminosa**

Una descarga luminosa se genera al aplicar a un volumen de gas un campo eléctrico de radio-frecuencia. Los electrones libres ganan energía debido a la aceleración que les causa el campo eléctrico aplicado. Aunque el campo eléctrico también actúa sobre algunos iones existentes, estos permanecen relativamente inmóviles debido a que su masa es mucho mayor comparada con las de los electrones, por lo tanto los electrones acelerados por el campo eléctrico ganan mucho más energía que los iones. Una vez que estos electrones adquieren energía lo suficientemente altas, pierden su energía debido a las colisiones inelásticas que acontecen con las especies neutras llevando a estas a un estado excitado o de ionización, Los electrones generados en el proceso de ionización son acelerados nuevamente por el campo eléctrico presente. Este proceso transitorio genera rápidamente una avalancha de electrones creando después de cierto tiempo un estado estacionario en la descarga luminosa. Las colisiones inelásticas entre electrones de alta energía y el gas fuente también dan lugar a una gran variedad de especies reactivas tales como radicales libres y radicales neutros, excitados o ionizados. De esta manera la energía de los electrones se utiliza para sustentar el plasma y para crear las especies reactivas y especies cargadas que darán lugar al depósito sin elevar de manera significativa la temperatura del gas. Esta es una de las ventajas que ofrece el método PECVD, que permite que las temperaturas de depósito sean mucho menores que aquellas necesarias para llevar a cabo un depósito utilizando la técnica de depósito químico de vapores térmicos.

## E. Proceso por colisiones en el plasma

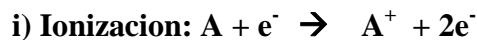
En una descarga luminosa los procesos que sustentan el plasma y que generan el depósito de la película son más bien activados por las colisiones en el plasma entre los electrones energéticos y las moléculas del gas. Es por ello importante mencionar con un poco más de detalle los procesos por colisión de electrones y otros procesos que se activan en el plasma como resultado de estas colisiones:

- a. **Colisiones elásticas**, aquellas en las cuales la energía interna de los componentes en la colisión no cambia
- b. **Colisiones inelásticas**, aquellas en la cual la energía interna cambia.

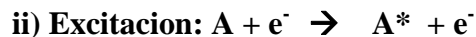
Se da a entender como energía interna las excitaciones electrónicas en átomos (vibracionales y/o rotacionales en las moléculas).

Para el caso de colisiones elásticas la energía cinética se conserva, por la tanto cuando un electrón interacciona con un átomo elásticamente, debido a la masa mucho mayor del átomo, el electrón solo cambia la dirección de su velocidad sin alterar su rapidez, mientras que el átomo permanece en reposo. Cuando el electrón se mueve en un campo eléctrico las colisiones elásticas generalmente tienen el efecto de restringir su velocidad en la dirección del campo.

Todos los otros tipos de colisiones electrónicas son inelásticas. Dentro de las descargas luminosas se presentan una gran variedad de procesos producidos por colisiones inelásticas diferentes entre los electrones y el gas fuente, que no se pueden utilizar en el depósito



En este caso el electrón interactúa con la molécula o átomo del gas fuente, remueve un electrón del átomo con el cual tiene la colisión produciendo un ión positivo y dos electrones. Este proceso es el más importante para sustentar la descarga luminosa.



Aquí el electrón interactúa con una molécula de gas fuente, produciendo un estado excitado el cual denotamos como  $A^*$ . El resplandecimiento del plasma que es una de las características más evidentes es debido a la relajación de los átomos y moléculas desde los estados de energía excitados.

Como consecuencia de los procesos mencionados anteriormente ocurren otros procesos que se consideran inversos a los anteriores y que son:

**vi) Recombinación:  $A^+ + e^- \rightarrow A$**

En el cual un electrón se une con un ion positivo para formar un átomo neutro, proceso inverso a la ionización, cuyo efecto final es destruir el estado del plasma. Debido a esto es necesario mantener aplicado un campo eléctrico para sostener la descarga.

**vii) Relajación o Foto emisión:  $A^* + 2e^- \rightarrow A + h\nu$**

Una molécula o átomo se encuentra en un estado excitado y después de cierto tiempo pasa a su estado base con la consecuente emisión de un fotón de frecuencia  $\nu$ . Así su proceso inverso es la excitación. La relajación se debe a que los estados excitados son inestables y el electrón regresa muy pronto a su estado base en una o varias transiciones, con vidas promedio que varían desde los nano segundos a los segundos. Cada transición está acompañada por la emisión de un fotón de energía específica igual a la diferencia de energía  $\Delta E$  entre los niveles cuánticos involucrados, el resplandor del plasma tendrá un color característico dependiendo de las especies presentes.

La importancia de los electrones en el plasma (que en nuestro caso se trata de una descarga luminosa) para generar especies químicamente activas en el volumen del plasma y los campos eléctricos de borde que aceleran a los iones al sustrato sugiere una representación esquemática en el cual un reactor se descompone en dos regiones, representadas en la figura 1

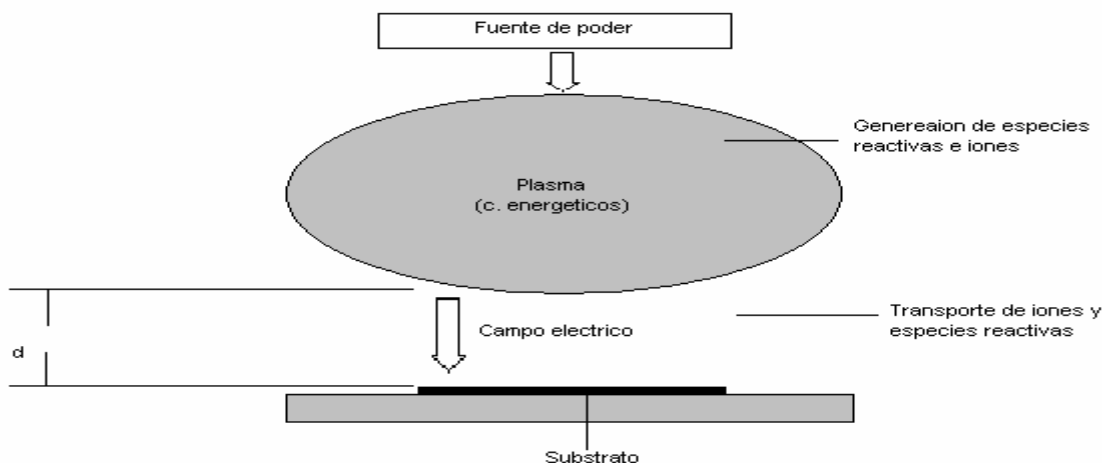


figura 2.1 Representación esquemática de un reactor de plasma

Aquí podemos ver el volumen del plasma donde se generan las especies químicamente activas (y/o iones). En la cual existe solamente un campo eléctrico. Adyacente a ésta se encuentra una región blindada libre de plasma en el cual existe un fuerte campo eléctrico. El transporte de las especies reactivas neutras desde el volumen del plasma hacia el sustrato se lleva a cabo desde un proceso de difusión activado por el gradiente de concentraciones de éstas especies. Las especies reactivas ionizadas son arrastradas por el

campo eléctrico que existe en la región blindada. Debido a que en las descargas luminosas la concentración de especies neutras es mayor que las especies ionizadas, comúnmente se considera que el depósito se forma a partir de las especies neutras. Por otro lado se considera que las especies iónicas más que contribuir al depósito producen daños a la película en crecimiento debido a que se impactan sobre la superficie del sustrato con una alta energía cinética.

### **Efectos de superficie en el depósito de películas delgadas**

El primer fenómeno que se presenta cuando una molécula en fase gaseosa se aproxima a una superficie (en este caso el sustrato) es la adsorción. Después de ello se puede presentar difusión en la superficie, desorción, absorción y permeación en volumen, reacciones químicas, reconstrucción o una combinación de varias de estas.

**La adsorción:** Es un fenómeno superficial donde la molécula en fase gaseosa se pega a la superficie. Se divide en adsorción física y adsorción química, la primera presenta un enlace débil (fuerzas de Van der Waals) y es esencialmente la primera etapa de la condensación que induce interacciones bipolares y este inducirá otro dipolo a la superficie, así el dipolo en la molécula es atraído por el dipolo inducido en la superficie y por lo tanto la molécula se pega a la superficie.

Una de las propiedades de la adsorción física es que presenta formación de multicapas, donde la molécula en fase gaseosa puede interactuar con una superficie que consiste de moléculas condensadas del mismo tipo, así como también interactuar con una superficie de átomos de un elemento totalmente diferente, esta formación de multicapas es solamente la etapa inicial de la condensación. Otra propiedad de la adsorción física es que ésta no es selectiva, esto es, que la naturaleza de la superficie no es importante para que se lleve a cabo este fenómeno.

En la adsorción química se lleva a cabo una reacción química entre las moléculas en fase gaseosa y la de superficie. La transferencia de electrones, forman, ya sea enlaces covalentes o enlaces iónicos, la cual es bastante selectiva, en el sentido de que puede adsorber químicamente a una superficie de un material muy fuerte y no adsorberse a la superficie de otro material. La capa se forma en la adsorción química, está limitada normalmente a una monocapa. Algunas veces una molécula que arriba a la superficie del material se rompe en fragmentos los cuales se adsorben químicamente a la superficie (adsorción química disociativa).

**Desorción:** Una vez realizada la adsorción se presentan varias posibilidades como la desorción, para el caso físico, los átomos que forman multicapas simplemente se subliman o evaporan de la superficie para regresar a la fase gaseosa, y como las moléculas en la adsorción física no se disocian, éstas se encuentran en la misma forma que cuando fueron adsorbidas.

Para el caso químico es un poco complejo, es decir cuando no es disociativa los electrones se acomodan de tal forma que cuando la molécula sufre desorción esta se carga de manera neutra conforme es liberada. Y para el caso disociativa, la molécula que sufre desorción puede que no forme la misma especie que aquella que fue adsorbida químicamente.

**Difusión superficial:** Las moléculas no necesariamente se quedan inmóviles cuando interaccionan con la superficie constituida principalmente por partes blandas, bordes, defectos, fisuras etc. Una molécula que choca con una superficie plana se difunde por lo general en los bordes, las fisuras, etc., donde estará enlazada con mayor intensidad.

**Absorción, permeación y difusión:** La absorción es un fenómeno volumétrico, donde los átomos se disuelven en el sólido, el cual conserva su forma normal en el sentido de que los átomos en el volumen que ocupan aun conservan su posición original que guardaban antes de que se absorbieran las especies. Los átomos absorbidos ocupan las posiciones intersticiales, y el movimiento de los átomos absorbidos en el volumen del material se conoce como difusión y permeación . La difusión en el material ocurre cuando las especies se introduce por el material a través de los espacios intersticiales de manera vertical, mientras que en la permeación el movimiento de la especie en el material es de manera horizontal.

**Reconstrucción:** En algunos casos cuando los átomos se mueven de la superficie al volumen del material, es decir, hacia el interior del material, estos se acomodan en las posiciones de los átomos que constituyen el material o en las vacancias del mismo. A éste efectos se llama reconstrucción.

## 2.2 Descripción de la técnica

Los métodos para la preparación de películas delgadas a partir de la fase de vapor se pueden dividir en dos grupos, principalmente esenciales: métodos químicos y métodos físicos.

De los métodos químicos el que nos interesa es el Depósito Químico de Vapor Asistido por Plasma.

De los métodos físicos más importantes incluyen: Evaporación Catódica (Sputtering) y Evaporación al Vacío

EL método PECVD es ampliamente utilizado en la tecnología de semiconductores para la preparación de películas delgadas amorfas o cristalinas de alta pureza [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. A menudo se depositan películas cristalinas sobre un substrato cristalino del mismo material (e.g. Si sobre Si ).Para llevar a cabo tales depósitos se presentan una gran variedad de reacciones químicas, generadas por la descomposición de los gases utilizados en el proceso.

Además con vistas a la integración conjunta de los componentes ópticos y eléctricos sobre un mismo substrato, es obligatorio trabajar con técnicas que no provoquen la alteración de las características de los dispositivos electrónicos debido a la temperatura del proceso

El principal atractivo de la técnica PECVD es su capacidad para formar depósitos a temperaturas significativamente menores que el CVD. Los procesos PECVD se realizan generalmente a una temperatura del sustrato en el intervalo 200-400 °C, mientras que las temperaturas típicas del proceso térmico (CVD) oscilan entre 600-1100 °C

Por ejemplo, las temperaturas de depósito para películas de nitruro de silicio son de 700 °C a 900 °C por CVD, mientras que solamente de 250 °C a 300 °C son suficientes para depositar películas similares utilizando PECVD. Esta menor exigencia de temperatura es posible gracias a la aplicación de energía eléctrica dentro del ambiente de vapores presentes en la cámara de reacción, es decir a la sustitución efectiva de la energía térmica por la energía eléctrica para disociar las moléculas de los vapores y crear especies precursoras para el depósito. Esta ventaja hace que la técnica PECVD sea particularmente atractiva para la obtención de los compuestos susceptibles de sufrir descomposición térmica a temperaturas elevadas. Otra cualidad de esta técnica es la velocidad de depósito obtenida, es más elevada que la de reacciones térmicas, debido a la reducción de las barreras energéticas que acompañan la utilización de un plasma como fuente de energía. Así mismo otra característica muy importante de esta técnica es el mayor número de parámetros variables que la controlan. Esto permite amplias posibilidades en el ajuste de las propiedades de los materiales para una aplicación dada.

## 2.3 Obtención de películas

### Proceso de Formación de películas delgadas.

Debido a la experimentación y la observación el crecimiento de películas se divide en [28]:

**Nucleación:** Etapa durante la cual se forman pequeños núcleos los cuales están distribuidos estadísticamente sobre la superficie del sustrato.

**Crecimiento del núcleo y formación de islas:** Las cuales a menudo representan la forma de pequeños cristales.

**Coalescencia:** de las islas y formación de una red conectada la cual contiene canales vacíos.

**Llenado de los canales:** El proceso de nucleación, crecimiento y coalescencia de las islas separadas tiene una importancia fundamental en la formación de la estructura de la película. Durante la etapa de crecimiento de los núcleos y la formación de las islas, éstas entran en contacto mutuo, motivo por el cual la coalescencia ha comenzado, y en ésta etapa las islas se comportan como dos gotas cuando estas se unen. Por medio de este proceso la mayor energía interfacial que posee el sistema cuando las islas están aisladas, decrece. Las islas más grandes crecen con mayor rapidez y las más pequeñas desaparecen debido a la coalescencia con las islas más grandes. Finalmente se presentan el llenado de los canales vacíos que se forman en la etapa de coalescencia y que desaparecen después de un cierto tiempo de depósito, dependiendo éste del material depositado como lo muestra la figura 3.



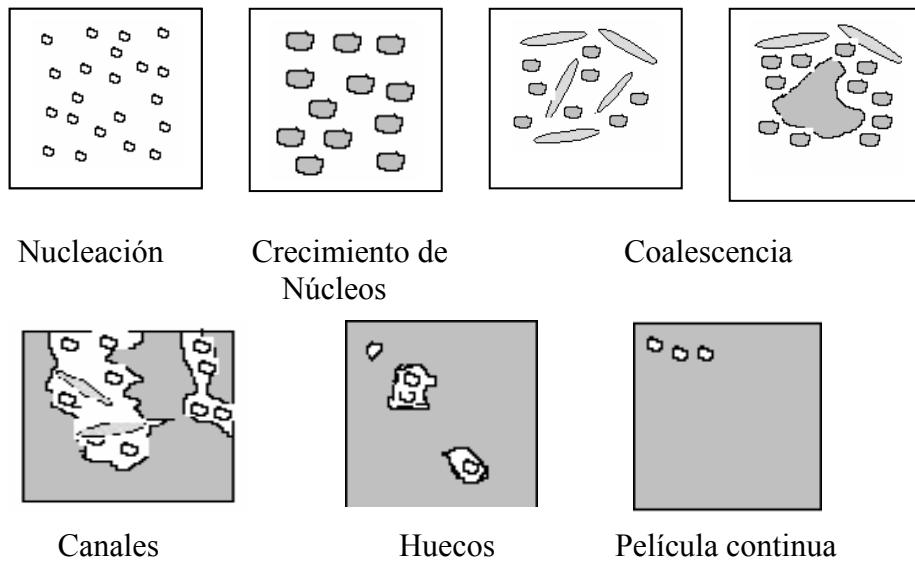


Figura 2.2 Representación esquemática del crecimiento de una película delgada

## 2.4 Preparación de películas delgadas utilizando el método PECVD

La preparación de las películas por este método se lleva a cabo por medio de algunos de los dos siguientes sistemas:

**Acoplamiento Inductivo:** Este tipo de sistema utiliza una bobina que produce un campo magnético de gran intensidad el cual da lugar a un plasma y se presentan dos variedades, una en la cual el substrato se localiza fuera de la región en la que tiene lugar la descarga luminosa, conocida como plasma remoto y la otra en la cual el substrato se localiza dentro de la región en la que tiene lugar la descarga luminosa.

**Acoplamiento Capacitivo:** Este tipo de sistema utiliza dos placas metálicas paralelas colocadas horizontalmente, una de las cuales está libre y se puede mover, en la cual se aplica un potencial eléctrico y la otra fija conectada a tierra y en la cual se colocan los substratos. Éstos en esta configuración están inmersos en la región del plasma y están sujetos al bombardeo de iones, electrones y fotones que están presentes en el medio.

En la figura 4 adjunta se representa esquemáticamente una de las configuraciones de los sistemas mencionados

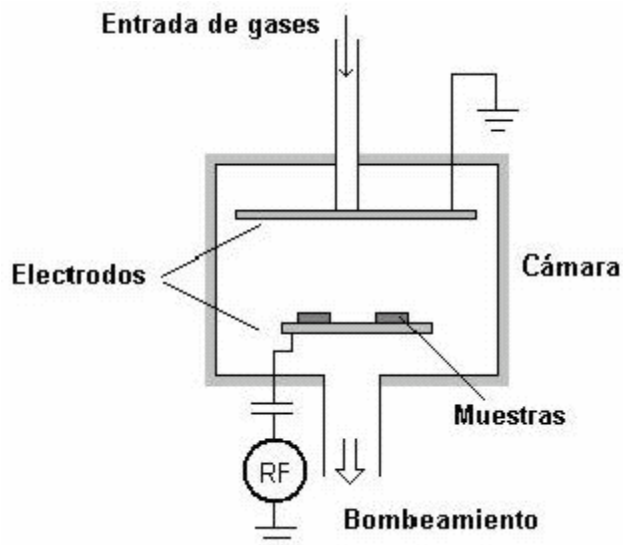


Figura 2.3 Sistema de Acoplamiento Capacitivo

Para la elaboración de las películas delgadas presentadas en este trabajo se utilizó la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD) con el sistema de acoplamiento capacitivo.

## 2.6 Parámetros de Depósito

Los parámetros de depósito en el proceso PECVD son variables que influyen de manera conjunta en el depósito y determinan las propiedades del material que será depositado en película delgada, así como también la rapidez de depósito (definida como  $RD = \text{espesor de la película} / \text{tiempo de depósito}$ ), se considera como un parámetro de depósito intermedio ya que depende de las siguientes variables de depósito

**Potencia Incidente:** La cual se suministra para producir el plasma por medio del generador de radio frecuencias RF. Su valor influye tanto en la tasa de depósito como en la composición de la película. Por lo general la tasa de depósito aumenta al aumentar la potencia, es decir, el aumento de la potencia incrementa el campo eléctrico aplicado al gas, lo cual consecuentemente aumenta la energía promedio de los electrones en el plasma. Por otro lado cuando se utilizan mezclas de gases para preparar películas de materiales compuestos, la composición puede depender de la potencia aplicada si se utilizan mezclas de gases fuentes con energía umbral de disociación muy diferente.

**Frecuencias de las descargas:** Es la frecuencia elegida para la descarga luminosa (plasma) dentro de la cámara de reacción, la frecuencia del plasma influye en las propiedades finales de la película, pues ésta afecta la energía cinética de los iones en el plasma. Por ejemplo a bajas frecuencias iones y electrones siguen la señal, y aquí los iones adquieren altas energías y bombardean a la película en crecimiento produciendo algún daño. Por otro lado a altas frecuencias los iones por ser más masivos no siguen la señal y ganan poca energía y se reduce el daño a la película.

**Taza de Flujo de gases:** Esta se define como cantidad de moles del gas por unidad de tiempo. La tasa de flujo relativa utilizada para cada gas afecta la composición de la película. Por otro lado al aumentar la tasa de flujo total de los gases, la tasa de depósito también aumenta.

**Presiones parciales de los reactivos:** Como se mencionó anteriormente los gases que se introducen en la cámara de reacción lo hacen con una tasa de flujo definida, esto implica que cada tipo de gas que se introduce posee una presión parcial dentro de la cámara de reacción la cual cambia si cambiamos la tasa de flujo. Esta presión afecta la composición de la película de un modo similar a como la afectan las tasas de flujo relativas.

**Tipo de gases fuente utilizados:** La estructura y composición final de la película se ve afectada por varios factores que influyen en el crecimiento de la misma, como la pureza de los gases (100% puros), caso imposible ya que todos los gases usados en el proceso CVD son materiales compuestos, ya que introducen elementos extraños no deseados.

Los elementos extraños y las impurezas se amarran a la superficie con energías de enlace que son variadas, las del orden de 0.1 a 0.5 eV., y corresponden a la adsorción física, y las del orden de 1 a 10 eV., corresponden a la adsorción química. La influencia de las impurezas depende también de las energías de las partículas extrañas que se pegan al material.

Las impurezas superficiales influyen no solamente en la energía de enlace de la sustancia depositada y el sustrato y en el tamaño y condiciones de crecimiento del núcleo crítico, sino que pueden afectar a una nucleación secundaria. Además la contaminación puede causar la formación de núcleos sobre la superficie de las islas ya existentes.

Las impurezas de los gases residuales influyen también de manera directa en las propiedades eléctricas tales como la resistividad, las propiedades magnéticas, estabilidad térmica y química, etc. También las impurezas sobre el sustrato, pueden alterar de manera considerable la adhesión de la película al sustrato.

**Presión total dentro de la cámara:** Esta será la suma de las presiones parciales de los gases que se introducen en la cámara de reacción. En principio esperaríamos que al aumentar la presión la tasa de depósito aumente, pues un aumento en la presión implica un aumento en la cantidad del material que se introduce, sin embargo hay otros efectos, como el camino libre medio de las especies reactivas se ve disminuido con el aumento de la presión, lo cual implica que la energía promedio de los electrones disminuye pues como mencionamos anteriormente  $E = 1/P$ . Lo cual indica que la tasa de depósito tiende a disminuir. También un aumento en la presión favorece a las reacciones en fase de vapor las cuales son las causantes de la formación del polvo el cual no se adhiere a la película en crecimiento, pues estas reacciones se llevan a cabo en el plasma. La presión total no sólo depende del flujo total de gases sino también tiene que ver con la rapidez de bombeo la cual es característica de la bomba mecánica o turbo molecular que se utilice, sin embargo, ésta también se puede cambiar haciendo uso de una válvula de garganta que nos permite elegir una presión de depósito dentro de la cámara de reacción.

**Temperatura de la muestra:** es también la temperatura del sustrato que se establece mediante un controlador, esta temperatura también influye en las propiedades finales de la película pues a mayor temperatura de la muestra, la difusión superficial en la película sobre el sustrato es mayor por lo cual es posible obtener una película más densa, también hay evaporación con mayor facilidad de materiales volátiles, resultado que no se obtiene cuando la temperatura es baja.

**Espaciamiento de los electrodos:** En la cámara de reacción de acoplamiento capacitivo también influye en el resultado final de la composición y textura de las películas obtenidas. Para nuestro caso la separación entre electrodos es una variable fija.

Geometría de la cámara de reacción: influye en el crecimiento de la película pues se ha comprobado que dicho crecimiento es diferente según el sitio donde se coloque el sustrato para el crecimiento de la misma. Esto tiene que ver con la manera en la que se introducen y extraen los gases hacia y desde la cámara de reacción.

**Tiempo de depósito:** Es el tiempo durante el cual se sostiene el plasma una vez que se activa aplicando la potencia R.F. Durante este tiempo se deposita material sobre el sustrato dentro de la cámara para formar la película. Así el espesor de la película depende directamente del tiempo de depósito. El cociente del espesor de la película sobre el tiempo de depósito determina la tasa o rapidez de depósito.

## 2.5 Sistema de depósito PECVD

Ionización y excitación en descargas de radio-frecuencias (rf) tienen diversas características importantes que son las diferencias con las descargas de corriente continua.

Primero, la aplicación del campo eléctrico es reversible periódicamente y las frecuencias suficientemente altas hacen que, las cargas no puedan ser arrastradas fuera de volumen de los electrodos y la pérdida es significativamente reducida. Entonces, el voltaje de rompimiento y el voltaje de operación de la descarga rf pueden ser bajas en comparación con los valores de descarga de corriente continua. Segundo, bajo estas condiciones de descarga rf el proceso de emisión secundaria en los electrodos, se suministra con un voltaje exterior. Tercero, si los electrodos son capacitivamente acoplados para el generador rf los electrodos adquieren una auto polarización debida al requerimiento de la carga neta en un ciclo el cual debe ser cero.

Un aprovechamiento teórico para describir la descarga de rf, es el modelo de circuito eléctrico, tratando a los electrodos como capacitores y al plasma como una resistencia [21].

A continuación se describirán los cinco sistemas básicos que componen el sistema PECVD, construido en el laboratorio de síntesis de materiales del departamento de materia condensada y criogenia del IIM de la UNAM, en el esquema de la Fig. 2.4 se muestra el sistema PECVD utilizado para la producción de películas delgadas.

## SISTEMA PECVD

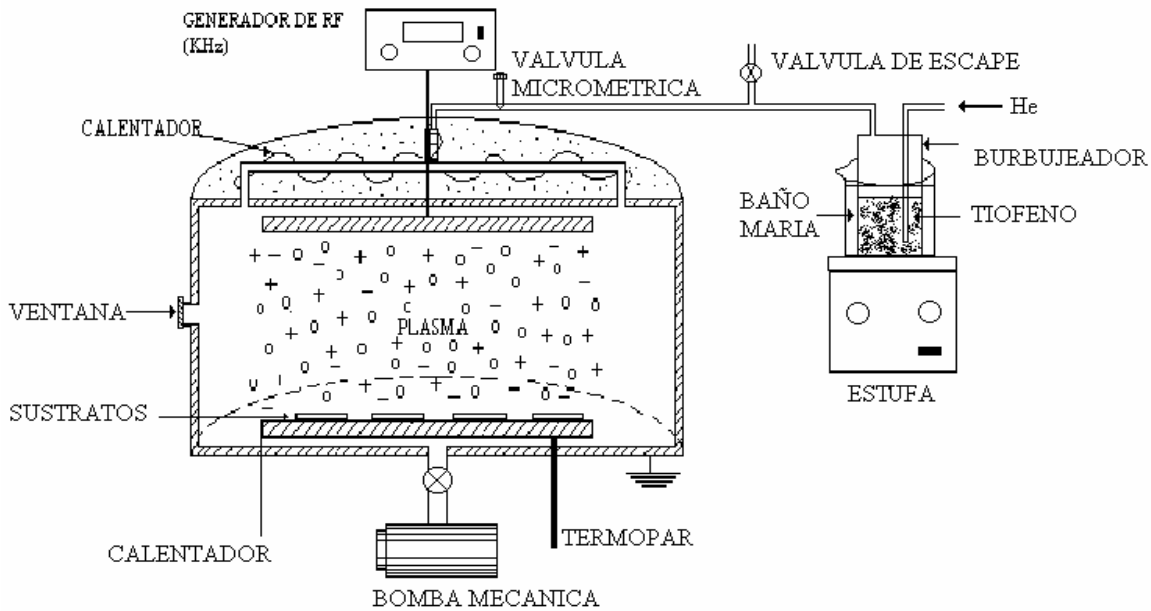


Figura 2.4 Diagrama esquemático del equipo experimental utilizado para el depósito de películas delgadas de tiofeno.

**Sistema del Plasma:** La cámara de reacción es de acero inoxidable con una geometría cilíndrica de radio = 17 cm, altura = 13 cm, con dos electrodos circulares de área  $314 \text{ cm}^2$  y con una separación entre los electrodos de 1 cm. Ésta separación ha funcionado bien en trabajos previos [ref jacob]

**Sistema de Radio-frecuencia RF:** Está compuesto de un generador de radio-frecuencias marca Plasmaloc1 de eni power systems, inc, el cual puede suministrar al sistema de 25 – 1000 Watts, frecuencias de 25 - 125 KHz e impedancias que van de 50 – 600 Ohms.

**Sistema de Vacío:** El sistema para la generación de vacío consta de una bomba mecánica conectada directamente a la cámara de reacción, el vacío previo promedio fue de 50 mtorr, suficiente para nuestro objetivo.

***Sistema de suministro de gases:*** Está compuesto de una estufa, un vaso de precipitado, un burbujeador y un suministro de He, el cual se muestra en la parte derecha de la Fig. 2.4

***Sistema de control de temperatura:*** Está constituido por un calentador, un termopar y un controlador de temperatura. La función de este sistema es mantener los sustratos a una determinada temperatura. El calentador está conectado directamente al electrodo inferior, el termopar está en contacto con el electrodo inferior para detectar la temperatura a la que se tienen los sustratos y permanece estable por medio de un controlador de temperaturas OMEGA  $\Omega$  - SERIE CN9000A.

## CAPÍTULO 3

### Síntesis de películas delgadas sólidas de tiofeno- $\text{ClO}_4^{-1}$

En este capítulo se describe la síntesis de películas delgadas sólidas de tiofeno intrínsecas y dopadas con el anión perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ), por la técnica de depósitos químicos en fase de vapor asistido por plasma (PECVD), usando como precursor orgánico un monómero de Tiofeno ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) ( ver valores en inciso 3.2.2).

### 3.1 Desarrollo Experimental

Antes de hacer la polimerización del monómero de tiofeno más ácido perclórico se deben hacer dos procesos importantes, los cuales se mencionan a continuación:

#### 3.1.1 La limpieza de la cámara de depósito

Debido a que la cámara de reacción debe quedar debidamente libre de contaminantes, lo primero que se realiza es la limpieza de todas las partes internas de la cámara mediante gasa húmeda con agua, esto es, debido a que en el interior aún existe material depositado de los experimentos realizados anteriormente. Si todavía hubiera residuos aún después de llevar a cabo la limpieza se procede a lijar (de manera suave) las partes internas, retirando estos residuos con una gasa húmeda de acetona para así eliminar el material orgánico. Posteriormente, se genera de manera previa un vacío (el cual se realiza con la bomba mecánica), éste vacío se mejora aumentando la temperatura en el interior de la cámara de reacción a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, se genera un plasma de aire por un tiempo de 15 min., con la finalidad de mejorar el vacío (50 mtorr) se eliminan los demás contaminantes que pudieran encontrarse en la cámara de reacción llevando a cabo una limpieza más cuidadosa.

#### 3.1.2 Limpieza de los sustratos

Los sustratos que se usaron en este trabajo fueron de vidrio (portaobjetos pulidos, marca LAUKA) cortados aproximadamente a  $1\text{ cm}^2$  y el procedimiento de limpieza fue el siguiente:

Los sustratos se colocan en un recipiente y se les agrega detergente líquido Liqui-Nox (limpiador-crítico de ALCONOX INC) con agua desionizada y se someten a vibraciones de ultrasonido durante 10 minutos. El proceso se repite con alcohol isopropílico y acetona respectivamente con el fin de eliminar material orgánico.

Finalmente los sustratos son lavados con agua desionizada y secados con gas nitrógeno de ultra alta pureza.

Como ya se tienen listos los sustratos, se procede a revisar la operación del sistema y así poder realizar la polimerización del monómero de tiofeno.

## 3.2 Polimerización de tiofeno- $\text{ClO}_4^{-1}$ - por el método PECVD.

### 3.2.1 Preparación de la mezcla de tiofeno y ácido perclórico

Primeramente se preparó una solución del monómero precursor de tiofeno ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) éste último con una concentración de 10 mol % (Aunque se puede dopar a mayores concentraciones decidimos trabajar con éste parámetro), después del mezclado en la que se formó una solución oscura, se agitó magnéticamente durante un tiempo de una hora a temperatura ambiente formándose la solución homogénea para el depósito.

### 3.2.2 Síntesis de las películas de tiofeno por PECVD (PPTHio)

El procedimiento de operación consta de los siguiente pasos:

- Se colocan los sustratos limpios de vidrio sobre el electrodo inferior de la cámara de reacción.
- Se hace vacío previo mediante la bomba mecánica en la cámara de reacción a 50mtorr.
- Se calienta la mezcla tiofeno-ácido perclórico, hasta una temperatura de  $84^\circ\text{C}$ , el tiofeno que se encuentra en el burbujeador, que a su vez se encuentra en baño maría en un vaso de precipitado. La temperatura mencionada se debe a que el punto de ebullición del tiofeno es de  $81.4^\circ\text{C}$ .
- Se inyecta la mezcla de tiofeno-ácido perclórico a la cámara de reacción usando helio como gas de arrastre, éste gas como no es soluble con el tiofeno permite acarrear la mezcla hacia la cámara de reacción.
- Se enciende el generador de radiofrecuencia para la generación del plasma a la potencia deseada.

Los depósitos se realizaron a diferentes potencias de depósito ( $0.76 \text{ W/cm}^2$  en estado intrínseco,  $0.76$ ,  $1.52$ , y  $2.28 \text{ W/cm}^2$  en estado dopado). El potencial eléctrico para la descarga brillante fue suministrado a los electrodos paralelos de la cámara de reacción, a una frecuencia de  $50 \text{ KHz}$  y una impedancia de  $600 \Omega$ , por un generador Plasmaloc1 de Eni Power System, Inc. La mezcla de ácido perclórico y el monómero de tiofeno (marca Aldrich T31801, 99% de pureza usado sin modificación) fue introducido en la cámara de reacción con gas helio como acarreador con una razón de flujo de  $1 \text{ cm}^3$  por minuto, controlando el flujo con una válvula de aguja (válvula de paso). Nuestras películas delgadas de PPTHio fueron preparadas y depositadas sobre los sustratos de vidrio. Colocándose 20 sustratos en el electrodo inferior de la cámara de reacción de acero limpio. La presión de la polimerización fue de 228 torr. en todos los depósitos y el espesor de las películas fue de  $1 \mu\text{m}$ , las cuales fueron medidas con un perfilómetro DEKTAK II-A. Realizándose la polimerización del tiofeno a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) logrado por enfriamiento externo, es decir, suministrando un flujo de agua debajo del electrodo inferior ya que la temperatura en la cámara de reacción se mantuvo en promedio a  $30^\circ\text{C}$ . El tiempo de depósito para todas las muestras fue de 5 min. [29] Transcurrido este tiempo de depósito elegido se detiene el proceso de polimerización y se extraen las muestras para su posterior caracterización.



# CAPÍTULO 4

## Caracterización de las muestras

En este capítulo se describe la caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas sólidas de tiofeno intrínsecas y dopadas con el anión perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ), por la técnica de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD) descrito anteriormente .

### 4.1 Espectro de rayos-X

Para determinar las mediciones de la estructura molecular cristalina o amorfa de las películas del tiofeno polimerizado por plasma intrínsecas y dopadas para diferentes densidades de potencia de depósito, se realizaron por medio del difractómetro de rayos-X (D5000 Kristalloflex – Siemens) con una radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  de  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

Para la toma de las mediciones, la superficie de las muestras debe estar lo mas planas y uniformes en lo posible para así tener una buena medición de las muestras, colocadas en un porta muestra, éstas fueron en forma de polvo,. Las mediciones se tomaron barriendo los ángulos desde  $7^\circ$  a  $70^\circ$ , una vez terminado el recorrido del registro, la medición se registra en forma de gráfica con ordenada en cuentas por segundo (CPS) y con abscisa la posición del ángulo  $2\theta$ . Las gráficas se pueden mejorar, aplicándole el programa DIFFRACT AT V3.2 SOGABIM 1993 de Siemens. Donde algunas de las opciones que se tienen son: Suavizar la gráfica (quitar ruido), localizar picos, cambiar escala e impresión de la gráfica.

La figura 4.1 muestra el difractograma de rayos-X de las muestras en polvo de tiofeno polimerizado para diferentes densidades de potencias de depósito. Las curvas A y B son muestras en polvo dopadas a  $0.76 \text{ W/cm}^2$  y  $1.52 \text{ W/cm}^2$  y la curva C es una muestra en polvo intrínseca preparada a  $0.76 \text{ W/cm}^2$ .

Este difractograma revela que las curvas de las muestras intrínsecas y dopadas realizadas a éstas densidades de potencias indican que el material es amorfo (sin picos, sin estructura) con poco orden. Estas películas de PPTHio tienen una estructura amorfa C–C de unión transversal (incluyendo enlaces  $\text{sp}^3$  y enlaces  $\text{sp}^2$ ) -Endo et al- han reportado que la estructura de unión transversal entre las cadenas mantiene una estabilidad térmica en las películas, arriba de  $450^\circ\text{C}$  [30].

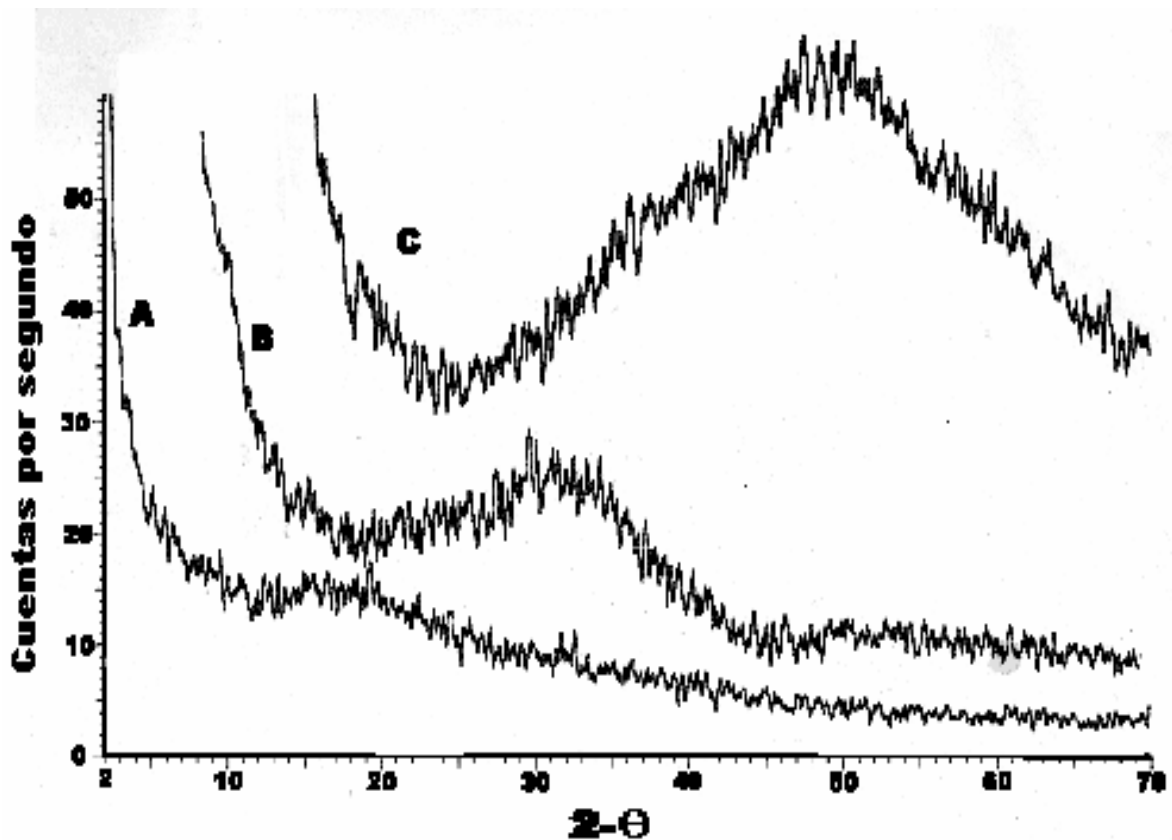


Figura 4.1 Difractograma de rayos-X de muestras en polvo de PPTHio a diferentes densidades de depósito. Las curvas A y B son muestras dopadas a 0.76 y 1.52 W/ cm<sup>2</sup>. La curva C es una muestra intrínseca a 0.76 W/cm<sup>2</sup>.

La figura 4.2 muestra el difractograma de rayos-X de la muestra en polvo de PPTHio-ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup> sobre un sustrato de vidrio obtenida a una potencia de depósito de 2.8 W/cm<sup>2</sup>, la cual nos indica un sólo pico bien definido en el ángulo  $2\theta = 9^\circ$  y su correspondiente distancia interplanar lineal  $d = 9.9292 \text{ \AA}$ ., es decir, con índices de miller  $\{1,0,0\}$  de acuerdo a su estructura cristalina monoclinica. El ancho promedio del pico ( $0.5^\circ$ ) hace pensar en una distribución homogénea del dopante entre la cadena del polímero y el buen grado de cristalinidad, la simple e intensa reflexión se atribuye a planos poliméricos como grafitos rodeadas por los aniones ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup> aleatoriamente distribuidos [31]. Estas muestras de PPTHio-ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup> resultaron ser microcristalinas, calculando el tamaño del grano por la fórmula de Scherrer

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta \quad ^\circ$$

Con  $B = \text{FWHM (Full Width Half Maximus)} = 0.5^\circ$   
 $\theta = \text{el ángulo en donde ocurre la máxima reflexión} = 4.5^\circ$   
 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

Encontrando que el tamaño del cristalito es de  $D = 0.27 \text{ nm}$

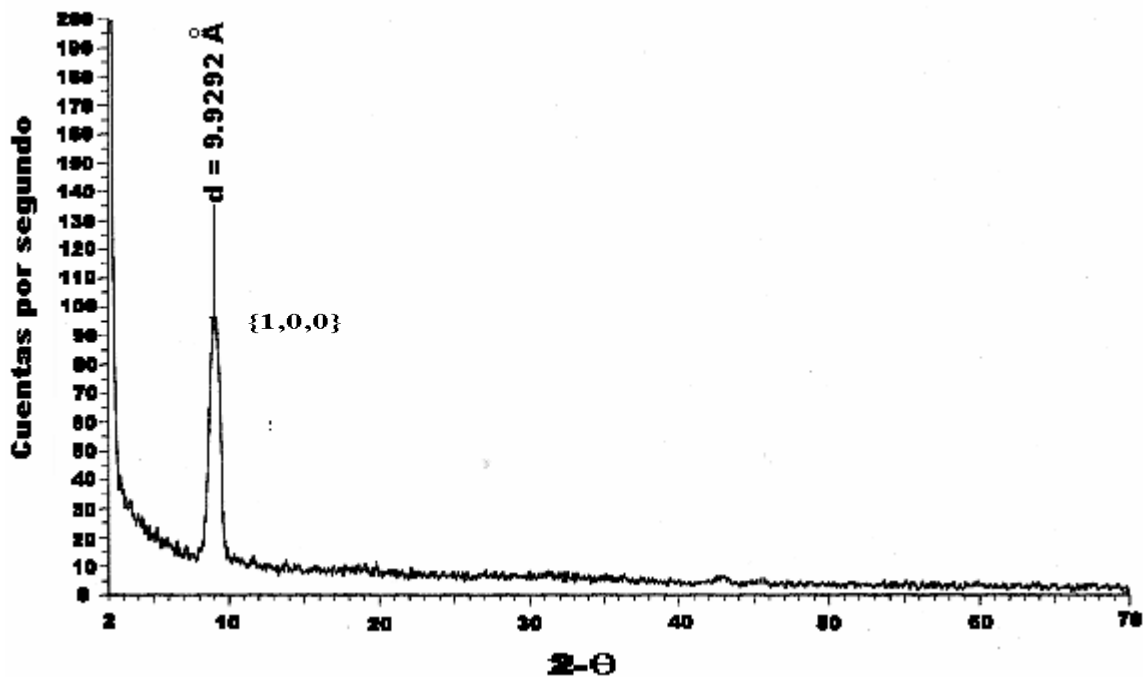


Figura. 4.2 difractograma de rayos-X de muestra en polvo de PPTHio-ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup> a la potencia 2.28 W/cm<sup>2</sup> sobre sustrato de vidrio

## 4.2 Espectroscopía IR

El espectro de IR fue recolectado usando un espectrofotómetro Nicolet Modelo 510 FT-IR. La figura 4.3 muestra el espectro de absorción FT-IR de las películas intrínsecas y dopadas de PPTHio. Se analizan los resultados como sigue:

Las películas intrínsecas de PPTHio muestran un espectro simple con una simple deformación de anillo en las bandas planas a 611 y 738 cm<sup>-1</sup>, una simple deformación C-H en la banda plana a 1107 cm<sup>-1</sup>, una banda de anillo estirado a 1672 cm<sup>-1</sup> y finalmente una banda de tensión simple C-H a 2913 cm<sup>-1</sup>.

Las correspondientes bandas de vibración para películas delgadas de PPTHio-ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup>, presentan diferencias en el espectro IR con respecto a las intrínsecas de PPTHio observadas en la figura 4.3.

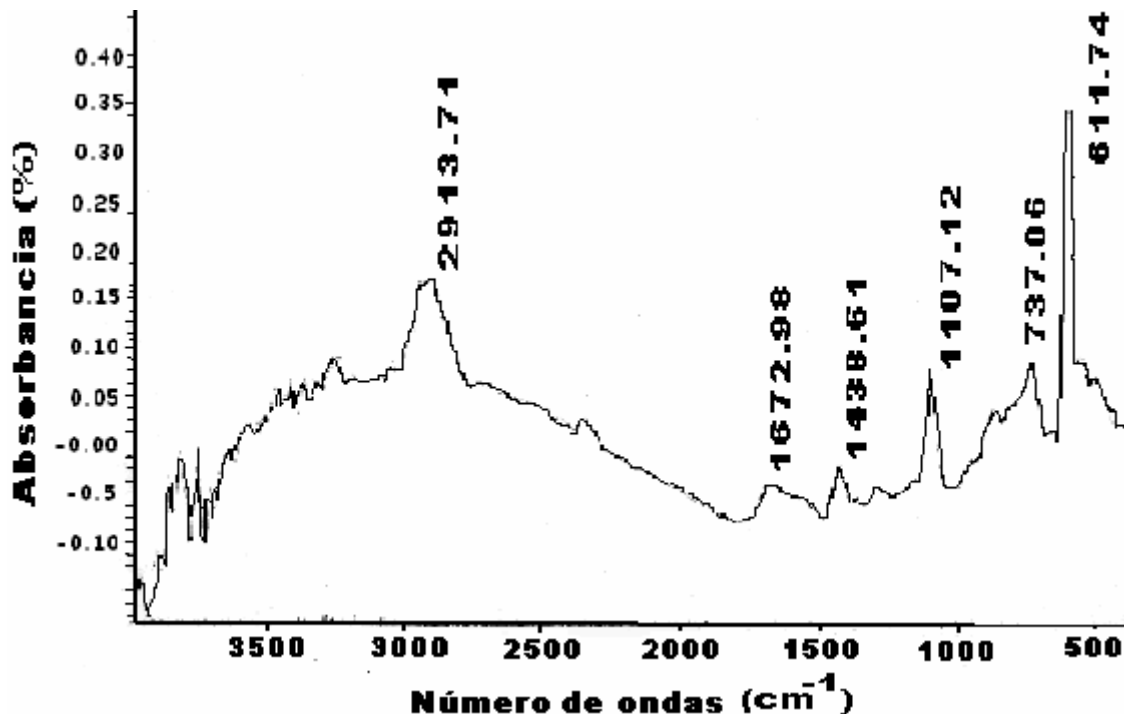


Figura 4.3 Espectro de absorbancia de FT-IR de la película delgada de PPTHio intrínseca obtenida a la densidad de energía de depósito de  $0.76 \text{ W/cm}^2$ .

La figura 4.4 nos muestra que para las películas preparadas de PPTHio- $\text{ClO}_4^{-1}$  a  $2.28 \text{ W/cm}^2$ , las bandas a  $625$ ,  $700$ ,  $1033$  y  $1097 \text{ cm}^{-1}$  son características del anión  $\text{ClO}_4^{-1}$  [32]. La banda fuerte a  $804 \text{ cm}^{-1}$  se puede asociar a la deformación fuera del plano y las bandas a  $1256$  y  $1412 \text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a la deformación en el plano de C-H y el estiramiento del anillo respectivamente [33]. Aunque el análisis detallado del espectro vibracional está más allá del alcance de este trabajo, concluimos que la intercalación del anión  $\text{ClO}_4^{-1}$  dentro del patrón de PPTHio altera el espectro vibracional del PPTHio intrínseco.

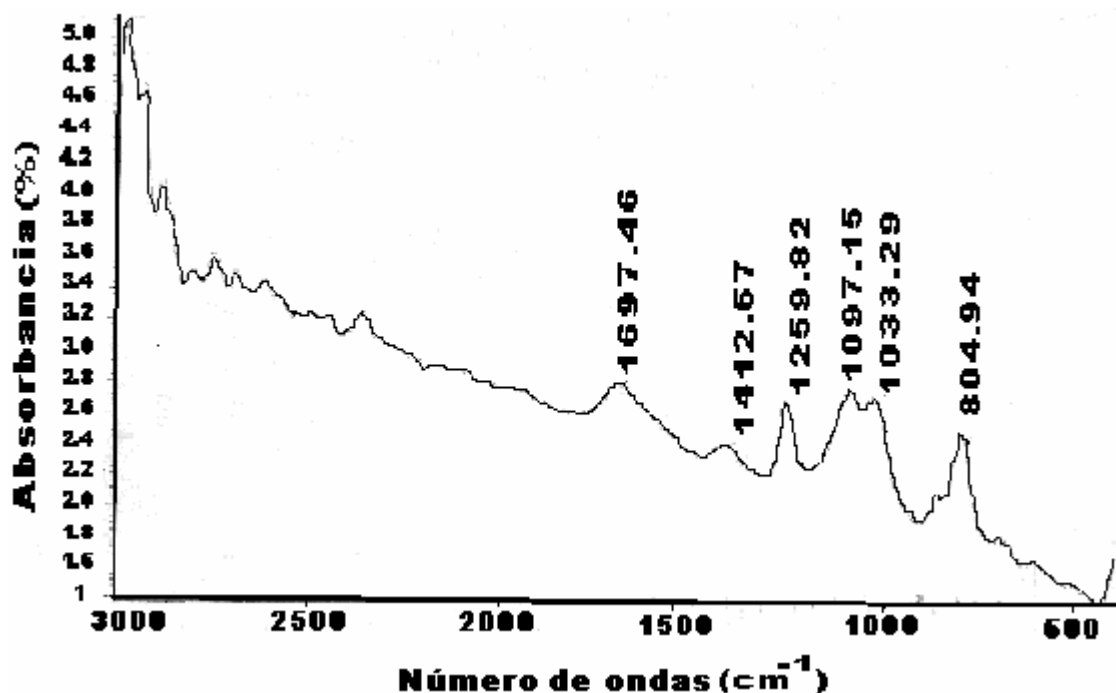


Fig. 4.4 Espectro de absorbancia de FT-IR de película delgada de PPTHio dopada obtenida a la densidad de energía de depósito de  $2.8 \text{ W/cm}^2$ .

### 4.3 Espectro UV-vis

Las mediciones de los espectros de ultra violeta-visible se realizaron con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-VISIBLE RECORDING SPECTROPHOTOMETER UV 260.

La figura 4.5 nos muestra las curvas de absorción de UV-vis del PPTHio dopado a las potencias de depósito de  $0.76 \text{ W/cm}^2$ ,  $1.52 \text{ W/cm}^2$  y  $2.28 \text{ W/cm}^2$ , en la que se observa la característica general de los espectros de las películas muy similares unas de otras.

Las bandas de absorción nos indican que sólo electrones  $\pi$  se manifiestan debido a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  las cuales son amplias y sin estructuras para todos los polímeros PPTHio dopados. La transición óptica ocurre dentro de los segmentos conjugados y la banda de absorción se ensancha (con un promedio de  $50 \text{ nm}$ .) debido a la distribución de la transición de energía, así también, como al débil ensanchamiento no homogéneo definido alrededor de estas. El aumento de la joroba de dichas curvas nos indica un incremento de absorción en la radiación ultravioleta y esto es debido a la presencia de concentración del anión  $\text{ClO}_4^-$ .

Lo cual se corrobora de acuerdo a la tabla 1 de conductividad en 4.4 donde observamos que a mayor potencia en el depósito la conductividad aumenta.

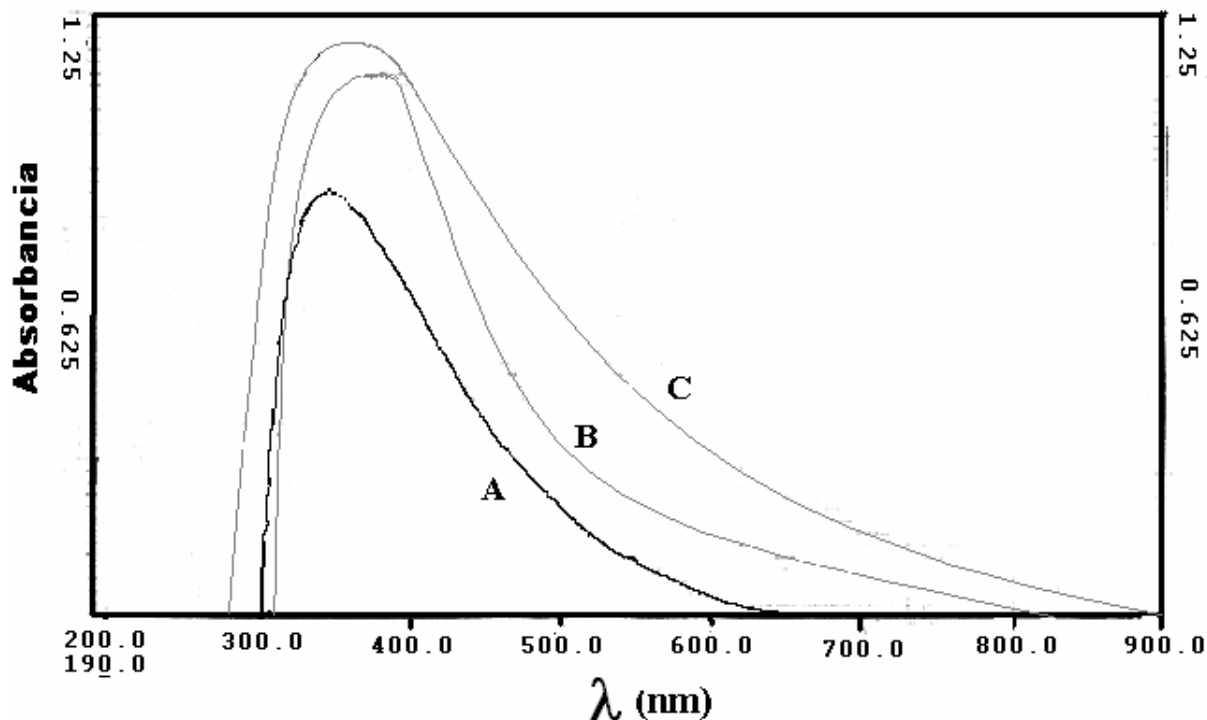


Figura 4.5 Espectro UV-Vis de películas delgadas de PPTHio-ClO<sub>4</sub><sup>-1</sup>. A) 0.76 W/cm<sup>-1</sup>, B) 1.52 W/cm<sup>-1</sup> y C) 2.28 W/cm<sup>-1</sup>

## 4.4 Conductividad eléctrica

Uno de los parámetros que es de gran importancia e interesa a la tecnología de los semiconductores es la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ).

La tabla 1 muestra la variación de la conductividad eléctrica a diferentes densidad de energía de depósito para las películas PPTHio dopadas e intrínseca

Density Power (W/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (300 K/ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
0.76 (neutral)	$2 \times 10^{-4}$
0.76	$5 \times 10^{-3}$
1.52	$1 \times 10^{-3}$
2.28	$5 \times 10^{-2}$

Table 1. Conductividad de películas de PPTHio como una función de la densidad de energía de depósito

Las mediciones de la conductividad se llevaron a cabo de manera puntual como lo muestra la figura 4.6 usando el método de la prueba de las cuatro puntas [34] directamente sobre el espesor conocido de las películas ( $1\mu\text{m}$ ), construido en el laboratorio y que utiliza un electrometer/multimeter 619 y una fuente de voltaje programable 230, ambos de marca Keithley.

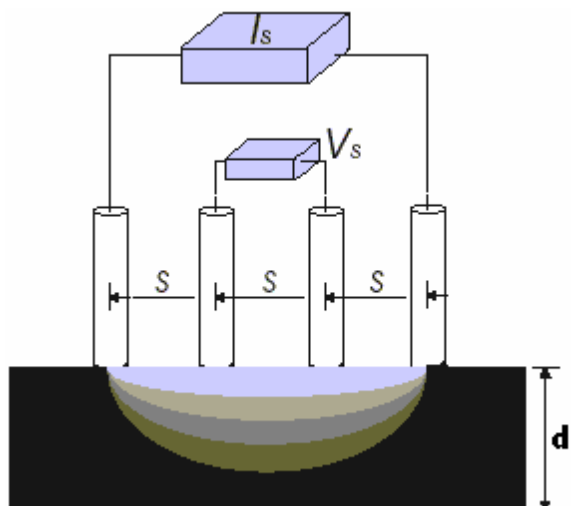


Figura 4.6 Diagrama de la medición por el método de las cuatro puntas

Recordando que los espesores de las películas fueron medidos con un perfilómetro marca DEKTAK II-A.

Estos resultados muestran que el material dopado es buen conductor.

## CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se sintetizaron películas delgadas de tiofeno intrínsecas y dopadas con el anión perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ) usando monomero de tiofeno ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) como precursor, mediante la técnica de Depósito de Vapor Químico Asistido por Plasma (PECVD) como función de la potencia de depósito, así como su caracterización estructural, óptica y eléctrica, principal objetivo de ésta investigación.

La síntesis de las películas delgadas del politiofeno dopadas con el anion perclorato por el método PECVD se logró utilizando un tiempo de 5 minutos. Lo que demuestra que con ésta técnica debido al tiempo corto puede producir películas delgadas de buena calidad de acuerdo a los requerimientos adecuados en su aplicación y sean de reproducción para la tecnología de semiconductores.

Otro aspecto de dicha técnica fue que la polimerización del politiofeno dopado se realizó a temperatura ambiente, lo cual indica que las películas no sufren alteración en sus características permitiendo una estabilidad térmica y ambiental, por lo que se puede lograr un aumento en el rendimiento de ciertos dispositivos debido a sus grandes superficies regulares y homogéneas.

Los análisis de la caracterización estructural realizada con el difractómetro de Rayos-X nos revelaron que las películas depositadas con potencias de depósito de  $0.76 \text{ W/cm}^2$  y  $1.52 \text{ W/cm}^2$  resultaron ser amorfas mientras que las depositadas con una potencia de depósito de  $2.8 \text{ W/cm}^2$  las películas de tiofeno- $\text{ClO}_4^{-1}$  resultaron ser de fase cristalina, lo cual muestra que la cristalinidad depende de las condiciones de preparación, principalmente la temperatura del sustrato durante el depósito. Indicando que se puede procesar politiofenos a altas densidades de energía de depósito obteniendo así materiales policristalinos.

Los resultados arrojados por los espectros infrarrojo revelaron nuevas bandas que indican la presencia del anión perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ). Así y de acuerdo a la simetría un total de tres modos se puede atribuir a los estiramientos y meneos de vibración del CH

Los espectros de absorbancia en el rango UV-Vis revelaron la presencia de una banda ancha alrededor de los 400 nm correspondientes a la transición  $\pi\text{---}\pi^*$ . También nos indica un incremento de absorción en la radiación ultravioleta y esto es debido a la presencia de concentración del anión  $\text{ClO}_4^{-1}$ ,



Las medidas de la conductividad eléctrica revelaron que para el material intrínseco, ésta resultó ser de  $\sigma = 2 \times 10^{-4} \text{ k}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que para el caso dopado la conductividad eléctrica resultó ser de  $\sigma = 5 \times 10^{-2} \text{ k}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , es decir que a mayor potencia en el depósito la conductividad aumenta. Por lo que se logra un incremento en la conductividad en un factor del 100

Después de lo antes dicho podemos afirmar que se cumplió con los objetivos planteados al inicio de éste trabajo

### **Recomendaciones y sugerencias para trabajo a futuro**

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación pretenden ser uno más para conocer más profundamente las propiedades de los materiales orgánicos  $\pi$  conjugados de los ya realizados en la literatura.

Por lo que recomendamos para un trabajo a futuro realizar variaciones, tanto en la concentración molar del Acido Perclorico ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ), así como en el tipo de sustrato, pensando en el Silicio y/o Cuarzo. De manera tal que la conductivida eléctrica mejore en un factor mínimo de  $\sim 10^3$ .

Cabe mencionar que los resultados de este trabajo se encuentran en línea electrónica en:

Revista Materia v. 10, n. 3, pp. 413 - 418, 2005

<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10602>

## ***Bibliografía***

- [1] G. Grem, V. F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampft, J. Sturm, S. Tach and G. Leising. **Synth. Met.**, 71(1995) 2193-2194.
- [2] J. Kido, H. Shionoya and K. Nagai, **Appl. Phys. Lett.** 67 (1993) 2281-2283.
- [3] H.S. Woo, J.G. Lee, H.K. Min, et al., **Synth. Met.**, 27 (1995) 2173-2174.
- [4] X.C.Li. F. Cacialli, M. Giles, et al., **Adv. Matter.** 7 (1995) 898.
- [5] S. Yanagida, G. K. R. Senadeera, K. Nakamura, Y. Wada **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 166 (2004) 75-80
- [6] M. Catellani, B. Boselli, S. Luzatti, C. Tripodi **Thin Solid Films** 403-404 (2002) 66-70
- [7] *Handbook of Conducting polymers*, T. Scotheim, J Reynolds, R. Elsembamer, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, 1998
- [8] *Handbook of Conducting polymers*, T. Scotheim, Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, 1986
- [9] R.D. Mc\_Cullough, **Adv Mater.** 10 (1998) 93
- [10] P. Frederiks, T. Bjornholm, H. G. Madsen and K. Bechgaard. **J. Mater. Chem.** 4 (1994) 675-678.
- [11] J. Gruner, H. F. Wittman, P.J. Hamer, et al., **Synth.**, 67 (1994) 181-185.
- [12] W. Tachelet, S. Jacobs, H. Ndayikengurukyye, H.J. Geice, and J. Gruner. **Appl. Phys. Lett.**, 64 (1994) 2364-2366.
- [13] U. Zhokhavets, R. Golhahn, W. Schlieffe **Synthetic Metals** 138 (2003) 491-495.
- [14] Química Orgánica G. Devore 2<sup>nd</sup> Edición, PUBLICACIONES CULTURALES 1982
- [15] Elements of x-ray Diffraction, B.D. Cullity, Third Edition, ADDISON –WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC. 1967
- [16] Química Orgánica Experimental, Xorge Alejandro Domínguez, Xorge Alejandro Domínguez S. EDITORIAL LIMUSA, 1<sup>a</sup> Edición, 1982.
- [17] *Handbook of Organic Compounds*, Jerry Workman Jr, Academic Press, San Diego California USA, 2001

- [18] *Química Orgánica*, Stanley H. Pine, James B. Hendrickson, Donald J. Cram, George S. Hammond, Segunda Edición, Mc Graw Hill, **1982**.
- [19] Física del Estado Sólido y de Semiconductores, John P. Mackelvey , EDITORIAL LIMUSA 1976
- [20] Plasma deposition treatment and etching of polymers, Ed. Ricardo d' Angostino ACADEMIC PRESS INC **1990**
- [21] Alan Garcadden, Materials Research Society 165 (1990) 3-15
- [22] P. Hesemann, H. Vestweber, J. Pommerehne, R.F. Mahrt and A. GREINER. **Adv. Mater.** 7 (1995) 388-390.
- [23] K. J. Kim, N.E. Lee, M. C. Kim, J. H. Boo. **Thin Solid Films** (2001) 657-662.
- [24] N. V. Bhat, D. S. Wavhal **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 70, 203-209 (1998).
- [25] M.-C. Kim, S.-H. Cho, S.-B. Lee, Y. Kim, J.-H. Boo **Thin Solid Films** 447-448 (2004) 592-598
- [26] I.-S. Bae, S.-H. Cho, S.-B. Lee, Y. Kim, J.-H. Boo **Surface & Coatings Technology** xx (2004) xxx-xxx
- [27] M.C. Kim, S.H. Cho, J.G. Han, B.Y. Hong, Y.J. Kim, S.H. Yang, J.-H. Boo **Surface and Coatings Technology** 169-170 (2003) 595-599
- [28] H. Biederman. Vacuum/ volume 34 3-4/pages 405 to 410/1984.
- [29] Polimerización de Tiofeno por PECVD y su caracterización estructural óptica y eléctrica S. J. Castillo Mendoza. 2002
- [30] K. Eendo, K. Shidods, T. Tatsumi. **J. Appl. Phys.** 186(5)(1999) 2739.
- [31] G. Tourillon and F. Garnier. **J. Electroanal. Chem.** 135 (1982) 173-178.
- [32] C. Taliani, R. Danieli and P. Samboni. **Synth. Met.** 18 (1987) 177-182.
- [33] Thiophene and its derivatives Edited by Salo Gronowitz University of Lund, Lund Sweden John Wiley & Sons NY, 1991.
- [34] Semiconductor Material and device caracterizacion, Dieter K. Schroder. EDITORIAL JOHN WILEY & SENA, 2<sup>nd</sup> Edición, 1988.